

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Física Aplicada

SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL Y DINÁMICA REACTIVA Y NO REACTIVA EN EL SISTEMA ClO_2

Osvaldo de Barros Mendes Teixeira

TESIS DOCTORAL

MADRID
2015

Acrónimos

CASSCF	<i>Complete Active Space Self Consistent Field</i>
CAS	<i>Complete Active Space</i>
CBS	<i>Complete Basis Set</i>
CC	<i>Coupled Channel</i>
CCSD(T)	<i>Coupled Cluster including Single, Double and connected Triple-excitation</i>
cc-pVDZ	<i>Correlation Consistent Polarized Valence Double Zeta</i>
cc-pVTZ	<i>Correlation Consistent Polarized Valence Triple Zeta</i>
cc-pVQZ	<i>Correlation Consistent Polarized Valence Quadruple Zeta</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CISD	<i>Configuration Interaction Including Singles and Doubles Excitations</i>
COQ	<i>Classical Optimized-Quadrupole</i>
CS	<i>Correlation Scaling</i>
DIM	<i>Diatomics in Molecules</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DMBE	<i>Double Many-Body Expansion</i>

EH	<i>Extended Hückel</i>
EHFACE	<i>Extended Hartree-Fock Approximate Correlation Energy</i>
EHFACE2U	<i>Extended Hartree-Fock Approximate Correlation Energy including the united-atom limit of the diatomic</i>
EHF	<i>Extended Hartree-Fock</i>
ENVISAT	<i>Environmental Satellite</i>
ES	<i>Energy-Switching</i>
FEMO	<i>Free-Electron Molecular-Orbital</i>
FCI	<i>Full Configuration Interaction</i>
FVCAS	<i>Full Valence Complete Active Space</i>
GTO	<i>Gaussian-Type Orbital</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HMO	<i>Hückel Molecular-Orbital</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IC-MRCI	<i>Internally Contracted Multi-Reference Configuration Interaction</i>
IMLS	<i>Interpolation-Moving-Least-Squares Method</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LEPS	<i>London-Eyring-Polanyi-Sato</i>
LRM1	<i>Long-Range Minimum 1</i>
LRM2	<i>Long-Range Minimum 2</i>
LRTS1	<i>Long-Range Transition State 1</i>

LRTS2	<i>Long-Range Transition State 2</i>
LRTS3	<i>Long-Range Transition State 3</i>
LRTS4	<i>Long-Range Transition State 4</i>
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i>
MBE	<i>Many-Body Expansion</i>
MCSCF	<i>Multi-Configuration Self Consistent Field</i>
MGB	<i>Momentum Gaussian Binning</i>
MIPAS	<i>Michelson Interferometer for Passive Atmosphere Sounding</i>
MRCI	<i>Multi-Reference Configuration Interaction</i>
MRCI+Q	<i>Multi-Reference Configuration Interaction plus Davidson Correction</i>
QCT	<i>Quasi-Classical Trajectory</i>
RKR	<i>Rydberg-Klein-Rees</i>
RRKM	<i>Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
SEC	<i>Scaled-External Correlation</i>
SEP	Superficie de Energía Potencial
SEPs	Superficies de Energía Potencial
SEP ZL-I	Superficie de Energía Potencial de Zhu y Lin 1
SEP ZL-II	Superficie de Energía Potencial de Zhu y Lin 2
TS1	<i>Transition State 1</i>
TS2	<i>Transition State 2</i>

TZVPP	<i>Triple Zeta plus Double Polarization</i>
USTE	<i>Uniform Single and Triple-pair Extrapolation</i>
VTST	<i>Variational Transition State Theory</i>
WP	<i>Wave Packet</i>
ZPE	<i>Zero Point Energy</i>

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis Directores, Profesores José Manuel García de la Vega y António Joaquim de Campos Varandas, por sus apoyos y orientación en todos los proyectos y trabajos de investigación que han conducido a la culminación y presentación de esta Tesis. Por su amistad, para ellos todo mi afecto.

Quiero agradecer a todos los profesores del Departamento y en particular a todos los investigadores del grupo de Química Teórica & Computacional del Departamento y agradecer a Octavio Roncero del CSIC, por su disponibilidad a colaborar en el estudio de la dinámica cuántica.

Agradezco a todos los miembros del grupo de Química Teórica & Computacional de la Universidad de Coimbra por la ayuda y dedicación durante todas mis estancias de investigación en Coimbra.

Agradezco a todos mis familiares y amigos, en especial a todos aquellos que siempre me han demostrado alegría, cariño y amistad.

También quiero agradecer a la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid por aceptarme como estudiante del doctorado y profesor ayudante a tiempo completo y también por las condiciones de la investigación disponibles en el Departamento, que sin ellas sería imposible la realización de este trabajo.

Agradecer también a Pedro Caridade, Vinicius Mota, Luís Poveda y Alfredo Aguado por sus contribuciones y apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Finalmente, mis agradecimientos especiales van para mi madre Paulina, mis hermanos, mi mujer Jaqueline y mis hijas Osvania y Sofia. Este trabajo está dedicado a la memoria eterna de mi padre Luciano.

*En los momentos de crisis, solo la imaginación
es más importante que el conocimiento.*

Albert Einstein.

Índice general

Acrónimos	I
Agradecimientos	V
Introducción	XI
1. Química de la atmósfera	1
1.1. Atmósfera terrestre: Propiedades físicas y químicas	2
1.1.1. Troposfera	2
1.1.2. Estratosfera	4
1.1.3. Mesosfera y regiones superiores	4
1.2. Destrucción de ozono	5
1.2.1. Ciclo de Chapman	5
1.2.2. Ciclos catalíticos	7
2. Métodos de cálculo de las SEPs	11
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	11
2.2. Representación analítica del potencial molecular	15
2.2.1. Sistemas de coordenadas y representación gráfica	17
2.2.2. Características topográficas	18

2.3. Cálculo de las SEPs	21
2.3.1. Métodos de cálculo <i>ab initio</i>	22
2.3.2. Información empírica y corrección de cálculo <i>ab initio</i>	27
2.4. Métodos semiempíricos de cálculo de las SEPs	28
2.4.1. Método LEPS	29
2.4.2. Método DIM	30
2.4.3. Método MBE	31
2.4.4. Método DMBE	33
2.4.5. Corrección semiempírica de los resultados <i>ab initio</i>	34
2.5. Métodos de ajuste local	35
2.5.1. Método de interpolación modificado de Shepard	36
2.5.2. Método IMLS	37
2.6. Métodos de ajuste global	37
2.7. Método ES	38
3. Dinámica de colisiones moleculares	41
3.1. Métodos cuánticos	42
3.2. Métodos clásicos	46
3.3. Ecuaciones clásicas de movimiento	48
3.4. El método QCT	49
3.4.1. Integración por el método de Monte Carlo	50
3.5. Aplicación del método QCT en colisiones átomo-diátomo	52
3.5.1. Colisiones de tipo A+BC	52
3.5.2. Energía rotacional y vibracional de la molécula diatómica	55
3.5.3. Análisis de resultados obtenidos con el método QCT	56

4. Superficie de energía potencial DMBE para $\text{ClO}_2(1^2\text{A}'')$ en el estado fundamental	59
4.1. Ajuste de la SEP DMBE del sistema $\text{ClO}_2(1^2\text{A}'')$	60
4.2. Extrapolación de los puntos <i>ab initio</i>	61
4.3. Principales características de la SEP DMBE $\text{ClO}_2(1^2\text{A}'')$	74
5. Dinámica reactiva y no reactiva en el sistema ClO_2	83
5.1. Procesos de colisiones reactivas	86
5.2. Procesos de colisiones no reactivas	94
6. Conclusiones y Perspectivas futuras	101
6.1. Conclusiones	101
6.2. Perspectivas futuras	103
A. Puntos <i>ab initio</i> utilizados en el ajuste de SEPs del sistema ClO_2	105
A.1. SEP de las moléculas diatómicas $\text{ClO}(X^2\Pi)$ y $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	105
A.2. Puntos <i>ab initio</i> extrapolados de acuerdo con los canales $\text{Cl} - \text{O}_2$ y $\text{O} - \text{ClO}$	107
Bibliografía	119

Introducción

El desarrollo de los recursos computacionales han permitido conocer detalladamente muchos de los fenómenos que ocurren a nivel molecular, utilizando métodos de la Mecánica Cuántica en sistemas triatómicos y en otros sistemas de más átomos.

Aunque se han introducido nuevas metodologías de cálculo aplicadas a la Mecánica Cuántica, siguen existiendo algunas limitaciones en la resolución de la ecuación de Schrödinger debido a la complejidad de los sistemas moleculares. El concepto de SEP, que surge de la aproximación adiabática [1–3] es de gran relevancia para la comprensión de estos fenómenos y se encuentra de forma explícita o implícita en la base de los modelos que han sido desarrollados para predecir las propiedades de los sistemas moleculares.

Los métodos que se utilizan para obtener la función de las coordenadas de los núcleos, que corresponde a la SEP, pueden ser clasificados en *ab initio*, semiempíricos y empíricos [4]. Los métodos de cálculo de las SEPs son casi todos de tipo *ab initio* para la mayoría de los sistemas de interés químico.

Para la determinación de la función potencial es habitual corregir los resultados *ab initio* con la información experimental [5]. El método DMBE [6–9] ha tenido un papel importante en la obtención de potenciales realistas, válidos para todo el espacio configuracional de los sistemas moleculares con dos, tres y cuatro átomos [10,11]. El método DMBE ha mostrado ser una estrategia adecuada para la representación de interacciones de Van

der Waals en algunos sistemas triatómicos [12].

En esta Tesis se obtendrá la SEP DMBE para el sistema molecular ClO_2 . El potencial molecular previamente obtenido en función de las distancias internucleares, puede ser utilizado posteriormente en diversos estudios, desde la espectroscopia hasta la dinámica de las reacciones químicas correspondientes. En este trabajo, la SEP DMBE obtenido ha sido utilizada en estudios de la dinámica reactiva y no reactiva, utilizando el método QCT [13–20] desarrollado detalladamente en el capítulo **3** para el estudio de colisiones genéricas átomo-diátomo.

Los métodos cuánticos permiten la descripción de forma precisa de los movimientos nucleares, mientras que los métodos cuasi-clásicos han contribuido de una forma significativa para la comprensión de la dinámica de muchas reacciones químicas. En realidad, la resolución exacta del problema dinámico, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer [1], solo es posible para sistemas simples que involucran átomos de hidrógeno [21].

Para sistemas de mayor complejidad, debido al tiempo computacional necesario, es esencial recurrir a aproximaciones que ayudan a resolver el problema, por esta razón se han obtenido excelentes resultados para los sistemas estudiados cuánticamente [22, 23]. Los métodos clásicos constituyen una de las herramientas más utilizada en la determinación de los parámetros cinéticos microscópicos, *i.e.*, probabilidades de reacción, secciones eficaces de colisión (diferenciales y totales, elásticas, inelásticas y de capturas). A partir de estos parámetros cinéticos microscópicos se calculan las propiedades macroscópicas [24, 25] utilizando las leyes de la Mecánica Estadística.

Utilizaremos el método QCT para estudiar la dinámica de la reacción $\text{O} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$ y los procesos de relajación y excitación vibracional de la especie ClO . Esta especie tiene relevancia en la química atmosférica [26] y se puede producir en forma de radical mediante

las colisiones $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ ó $\text{Cl} + \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO} + \text{Cl}_2$.

El estudio dinámico de la reacción $\text{O} + \text{ClO}$ es muy importante en el modelo de la química atmosférica [26]. Por ello, una descripción resumida sobre la química de la atmósfera se presenta en el capítulo 1. En la presente Tesis, se realiza una revisión sobre las teorías y métodos relevantes para el desarrollo de este trabajo. Así en el capítulo 2 se desarrolla la teoría que origina y justifica la utilidad del concepto de SEPs. En el capítulo 3 se describe el método de dinámica de colisiones moleculares.

Finalmente, los capítulos posteriores corresponden a los resultados de investigación desarrollados y obtenidos durante la elaboración de esta Tesis. De esta forma, en el capítulo 4 se presentan los resultados del ajuste de la SEP DMBE para $\text{ClO}_2(1^2A'')$ en el estado fundamental y en el capítulo 5 se muestran los resultados del estudio de la dinámica reactiva y no reactiva en el sistema ClO_2 .

Las conclusiones y perspectivas futuras se desarrollan en el capítulo 6 y las referencias bibliográficas se citan al final del trabajo. En esta Tesis se utilizan las unidades atómicas, excepto que se indique lo contrario y la conversión para unidades se utilizan E_h (Hartree) = 4.359748×10^{-18} J y a_0 (bohr) = 0.529177×10^{-10} m. Para la conversión de estas unidades con otras utilizadas, se utiliza: $1 \text{ kcal mol}^{-1} = 627.5096 E_h$; $1 \text{ kcal mol}^{-1} = 6.9477 \times 10^{-21}$ J, $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10}$ m; $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}$ J.

Objetivos generales

- Estudiar el sistema de interés químico ClO_2 e investigar la evolución de los canales de disociación átomo-diátomo.
- Ajustar SEPs analíticas de los sistemas diatómicos ClO y O_2 y triatómicos $\text{Cl} - \text{O}_2$ y $\text{O} - \text{ClO}$, usando el método DMBE.
- Estudiar las dinámicas reactiva y no reactiva en el sistema ClO_2 , usando el método QCT-MGB.

Objetivos específicos

- Calcular puntos *ab initio* a nivel MRCI/cc-pVDZ/TZ para el sistema molecular ClO_2 .
- Extrapolar y ajustar puntos *ab initio* de los sistemas diatómicos ClO y O_2 .
- Extrapolar y ajustar puntos *ab initio* de los canales de disociación $\text{Cl} - \text{OO}$ y $\text{O} - \text{ClO}$.
- Calcular y ajustar los momentos cuadrupolar y dipolar de las diatómicas ClO y O_2 .
- Obtener los coeficientes dispersivos a partir del ajuste del sistema $\text{ClO}_2(1^2A'')$.
- Analizar el sistema $\text{ClO}_2(1^2A'')$ en su estado fundamental.
- Calcular la dinámica reactiva y no reactiva para las colisiones $\text{O} + \text{ClO}$.

Capítulo 1

Química de la atmósfera

El descubrimiento de la destrucción de la capa de ozono en 1985 [27] debido a los efectos de la actividad humana, originó el aumento de la investigación sobre la atmósfera terrestre. En particular, la necesidad de una predicción de la evolución de la concentración de ozono, ha supuesto que los estudios teóricos sean de gran importancia en la destrucción de la capa de ozono.

La interpretación química de los ciclos de ozono en las capas superiores de la atmósfera no son satisfactorias y en muchas ocasiones, son contradictorias como reflejan los datos experimentales y los diversos estudios realizados. Por ejemplo, se ha comprobado que la concentración de ozono prevista por modelos atmosféricos sencillos es aproximadamente de 10 a 20 % inferior a los valores obtenidos experimentalmente [28], siendo esta discrepancia conocida como “*ozone deficit*” [29].

Asimismo, la concentración de otras especies, como OH y O₂ no son correctamente descritas mediante los modelos convencionales [30]. Crutzen [31] clasificó estos comportamientos irregulares como *misterios mesosféricos*, debido a que esta química atmosférica involucrada supone un número reducido de especies y de reacciones elementales. En este capítulo, se pretende mostrar algunos de los aspectos de la química de la atmósfera, con

especial interés de algunas propiedades físico-químicas del ciclo de Chapman [32,33] y los ciclos catalíticos de formación de ozono.

1.1. Atmósfera terrestre: Propiedades físicas y químicas

La mayoría de las propiedades físicas y químicas de la atmósfera se encuentran relacionadas entre ellas. Por ejemplo, la temperatura es dependiente de la composición química del medio, mientras que las reacciones que ocurren dependen de la energía disponible. Para una mejor comprensión de los procesos físico-químicos es habitual dividir la atmósfera terrestre en cuatro regiones, usando como criterio la variación de la temperatura en función de la altitud: troposfera, estratosfera, mesosfera y termosfera [34]. En la figura 1.1 se representa un perfil vertical típico de la atmósfera terrestre, destacándose la dependencia de la temperatura y la presión con la altitud [35].

1.1.1. Troposfera

La troposfera corresponde a la región más próxima a la superficie terrestre, extendiéndose hasta 15 km y con una temperatura media de 287 K [35], esta región se caracteriza por mostrar una elevada disminución de la temperatura con la altitud hasta 213 K. El aire “*caliente*” que se encuentra en las capas más bajas, tienden a subir hasta que su temperatura alcance la temperatura del medio que lo rodea, mientras que con el aire “*frío*” que desciende, ocurre el proceso inverso. Este efecto de desplazamiento de masas con gradientes de temperatura genera inestabilidades térmicas, resultando una fuerte actividad convectiva [34].

La capa más alta de la troposfera, donde se produce alteración en la variación de la temperatura, también se denomina como la tropopausa, cuya su dimensión dependiente de parámetros geofísicos como la posición geográfica y la estación del año [36]. Respecto

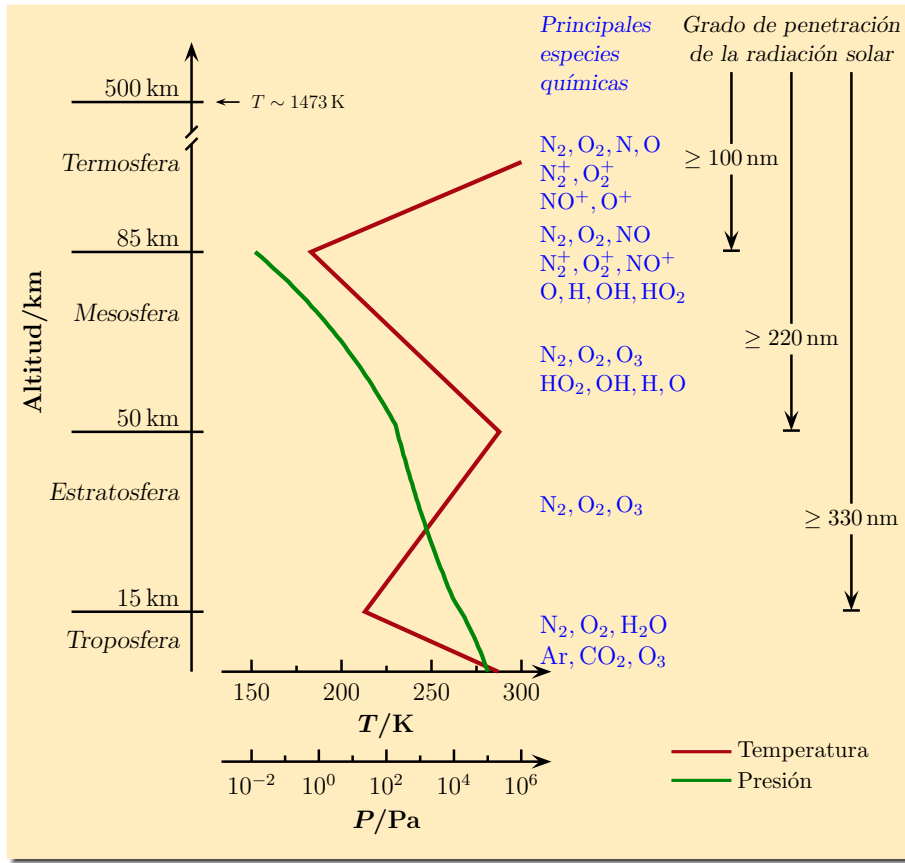


Figura 1.1: Perfil vertical típico de la variación de la temperatura y la presión con la altitud, mencionando las principales especies químicas y el grado de penetración de la radiación solar.

a la composición química, se calcula que en la troposfera exista alrededor de 85 % de la masa total de la atmósfera, siendo las especies dominantes N_2 (78.08 %), O_2 (20.95 %), Ar (0.93 %), CO_2 (0.04 %) [34], etc... Las especies CO_2 y H_2O que se encuentran en mayor proporción en las capas atmosféricas más bajas, tienen un papel relevante [37]. Estas moléculas absorben la mayor parte de la radiación solar del espectro visible, provocando un aumento de la temperatura, fenómeno que se conoce como efecto de invernadero. El transporte térmico es menos eficaz al disminuir la densidad y la presión, lo que provoca la disminución de la temperatura con la altitud [34].

1.1.2. Estratosfera

La primera inversión de la temperatura en la atmósfera se produce en esta región, ocurre aproximadamente a los 15 km y se extiende hasta los 50 km, donde la temperatura es de alrededor de 270 K [38]. El aire “*caliente*” se encuentra en las capas superiores, manteniéndose en esta región, una estabilidad en la convección e imposibilitándose la mezcla con el aire “*frío*” de la troposfera [34]. El aumento de la temperatura se debe a la presencia de cantidades significativas de O_3 , que es de 10^{12} moléculas cm^{-3} a 35 km (la concentración de N_2 y O_2 es de $\sim 10^{16}$ moléculas cm^{-3} [39]). La existencia de una capa de ozono en la estratosfera permite la protección de los tejidos biológicos contra la acción de la radiación solar [40]. Esta característica se debe a una fuerte banda de absorción en la región de ultravioleta, correspondiente a una longitud de onda ($\lambda = 230 - 320$ nm) de la molécula de O_3 [41], siendo la radiación térmica remitida en todas las direcciones. Para $\lambda = 255$ nm, solo una parte en 10^{30} de la radiación incidente alcanza la superficie terrestre [42]. Cabe mencionar que la existencia de compuestos que contienen cloro y flúor denominados genéricamente por clorofluorcarbonos (CFCs), son responsables por la destrucción de ozono sobre los Polos Norte y Sur [43].

1.1.3. Mesosfera y regiones superiores

En la mesosfera se verifica otra disminución de la temperatura con la altitud, siendo la mesopausa (85 km) la región con la temperatura más baja de la atmósfera, 190 K [38]. Esta reducción térmica se asocia a la disminución de la concentración de ozono con la altitud (aunque la capa de ozono se extienda hasta la mesopausa), así como otras especies capaces de absorber radiación. A diferencia de la troposfera, la variación de la temperatura con la altitud es pequeña. En las capas superiores de la mesosfera (mesopausa), comienzan

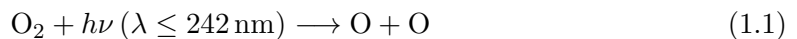
a surgir en cantidades apreciables especies atomizadas e ionizadas. Estas especies son los productos de la fotodisociación de N_2 y O_2 por la radiación solar [34]. Otras especies que contienen hidrógeno, tales como H, OH y HO_2 presentan máximos de concentración en esta región alrededor de los 60 – 80 km [39]).

Por encima de los 85 km se encuentra la termosfera, donde la temperatura alcanza valores superiores a 2300 K. Esta región es una esfera caliente, producida esencialmente por la absorción de la radiación ultravioleta y de rayos-X por parte de especies moleculares (N_2 y O_2) y atómicas (O, N y He). La densidad y la presión en esta región es muy baja, por lo que los procesos de transferencia de energía intermolecular son ineficaces [34]. La termosfera se puede separar en dos regiones, de acuerdo con los procesos fotodinámicos y físicos que ocurren en ella. En la capa más baja, entre 80 – 550 km se encuentra la ionosfera, formada mayoritariamente por iones y para la capa más alta se encuentra la exosfera, caracterizada por la elevada probabilidad de escape de las especies químicas [44].

1.2. Destrucción de ozono

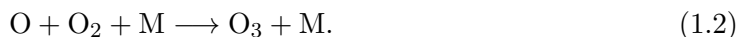
1.2.1. Ciclo de Chapman

El proceso de la formación fotoquímica de ozono en la atmósfera terrestre, propuesto en 1930 por el físico inglés Sydney Chapman [32,33], se refiere a la acción de la radiación ultravioleta sobre los componentes gaseosos en la atmósfera. En este mecanismo, la radiación de la longitud de onda inferior a 240 nm conduce a la fotodisociación de la molécula de oxígeno. La reacción que tiene lugar es la siguiente

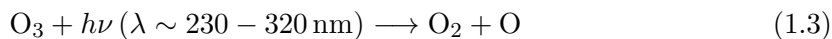


donde h la constante de Planck y ν la frecuencia de la radiación. La energía involucrada en la separación de la molécula de oxígeno es muy elevada, pudiendo los productos de la

reacción en la ecuación (1.1) presentar estados electrónicos excitados, en forma de singlete (1D). Sin embargo, casi todos estos átomos electrónicamente excitados se relajan y pasan al estado triplete $O(^3P)$. Este estado es menos energético pero con una elevada reactividad y un tiempo de vida corto [42]. El tiempo de vida es característico de cada estado excitado y del medio que rodea a las moléculas. Por tanto, en una atmósfera, cuya la principal componente es la molécula de O_2 , estos átomos reaccionan instantáneamente formando ozono en presencia de una tercera molécula M (O_2 o N_2) [32,33], necesaria para disipar la energía liberada en la reacción



El espectro de ozono presenta una banda de absorción intensa en la región de ultravioleta y visible [41]. Por la acción de la radiación solar, el ozono se descompone de manera natural a través de la reacción de fotodisociación



que se puede considerar como una reacción destructiva de ozono. Sin embargo, la producción de radicales O , genera nuevamente el ozono, de acuerdo con la reacción (1.2). Este intercambio permite establecer el concepto de oxígeno impar y se representa por O_x y se consideran como especies equivalentes en la formación de ozono, cuya concentración definida por $[O_x] = [O] + [O_3]$ [34]. En la química atmosférica se usa el término oxígeno impar para los átomos de oxígeno y las moléculas de ozono. Por consiguiente, lo más relevante de la reacción (1.3) es que mediante la absorción en esta región de ultravioleta ($\lambda = 230 - 320 \text{ nm}$), los seres vivos se protegen de los efectos dañinos de esta radiación sobre la superficie terrestre.

Chapman [32,33], también consideró que el ozono se destruye al reaccionar con átomos

de oxígeno impar, produciendo el oxígeno molecular.



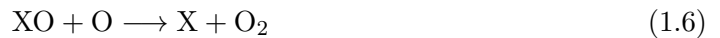
El modelo de Chapman [32, 33] se utilizó en la interpretación de ciclo de ozono hasta el surgimiento de técnicas experimentales de mediciones más precisas. Se verificaron que en la reacción (1.4) el proceso es muy lento para equilibrar el mecanismo de producción global [45]. Por esta razón las simulaciones realizadas predicen concentraciones de ozono muy superiores a las verificadas, siendo necesario proponer procesos alternativos de destrucción de ozono y de oxígeno impar. A diferencia del mecanismo de Chapman, Bates y Nicolet [45], propusieron ciclos catalíticos de destrucción de ozono más eficaz.

1.2.2. Ciclos catalíticos

A principios de los años 60 se descubrieron otros mecanismos de destrucción de ozono en la estratosfera. En concreto, existen un número de especies atómicas X capaces de reaccionar de forma eficiente con el ozono mediante la reacción,



donde X es el catalizador de la reacción. En estas regiones de la estratosfera, donde la concentración del oxígeno impar es apreciable, las moléculas de XO formadas en la reacción (1.5), reaccionan con él liberando oxígeno molecular.



La reacción global correspondiente a este mecanismo de reacción en cadena, se describe a través de la siguiente expresión:



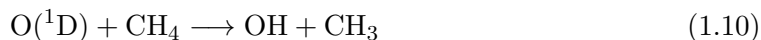
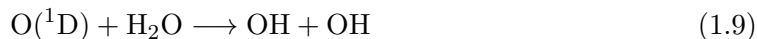
Los catalizadores X son radicales libres, los cuales son especies químicas muy reactivas que se caracterizan por presentar un número impar de electrones. En el caso de que X sea Cl, se estima que un único átomo de cloro destruye aproximadamente 10^6 moléculas de ozono. Varios ciclos catalíticos han sido identificados pero los más importantes son para $X=HO_n$, $X=NO_n$ y $X=ClO_n$, donde n representa el número de átomos de oxígeno.

Los ciclos catalíticos con NO_n [46, 47] y ClO_n [48] son responsables directos en la destrucción de la capa de ozono, debido a los efectos de la actividad humana. Mediante el ciclo catalítico ClO_n , la producción industrial y utilización de los CFCs ha aumentado sustancialmente la presencia de los átomos de cloro en la atmósfera. El proceso de la fotodisociación de los CFCs en la estratosfera se considera como una de las principales causas de la destrucción de la capa de ozono [43].

Durante la fotodisociación de la molécula del agua, se obtienen el átomo de hidrógeno y el radical hidroxilo [45],



también se obtiene radical hidroxilo a través de la oxidación del agua y del metano con el átomo de oxígeno en su estado excitado $O(^1D)$ en los siguientes procesos [45]:



Por tanto, el átomo de hidrógeno y el radical hidroxilo generados, destruyen el ozono a través de un ciclo catalítico semejante a los representados en las reacciones (1.5) y (1.6) [45].



El radical hidroxilo desempeña un papel dominante en la destrucción de ozono en las regiones de mayor altitudes de la estratosfera [49]. La reacción de este radical con el ozono genera un radical hidroperoxilo, a través del siguiente proceso:



El incremento de los ciclos catalíticos al modelo de la química atmosférica contribuyeron a mejorar el acuerdo entre las medidas experimentales y los resultados teóricos. Sin embargo, la diferencia entre ambos resultados todavía existe a pequeña escala. Actualmente los científicos usan varios instrumentos para estudiar la química atmosférica [50].

Uno de estos instrumentos es MIPAS, que es un interferómetro de alta resolución espectral lanzado a principio de Marzo de 2002 a bordo del satélite ENVISAT [50], cuyos principales objetivos científicos son:

- Estudiar la química y la dinámica de la estratosfera, principalmente de la capa de ozono
- Estudiar el intercambio entre alta troposfera y baja estratosfera
- Estudiar la alta mesosfera y la baja termosfera
- Contribuir a los estudios climatológicos y de predicción del tiempo

El uso de este tipo de instrumento presenta mucha ventaja por su extensa cobertura y por su alta resolución espectral, pudiendo medir más de 20 constituyentes atmosféricos. Además, presenta un alto campo de visión y una capacidad para registrar los perfiles de temperatura atmosférica tanto en condiciones diurnas como nocturnas. Estas características lo convierte en un instrumento ideal para estudiar la baja, la media y la alta

atmósfera [50]. El satélite ENVISAT tuvo una gran repercusión a principios de abril de 2011 cuando envió datos que mostraban el mayor descenso de ozono registrado en el Ártico. Este hecho provocó un vórtice estable de aire que experimentó una caída drástica de temperatura [50].

Capítulo 2

Métodos de cálculo de las SEPs

El concepto de la SEP es muy importante en química, principalmente en estudios teóricos de dinámica de las reacciones químicas, espectroscopia molecular y en varios cálculos de estructura electrónica. Se emplea la aproximación de Born-Oppenheimer [1], que permite la separación de los movimientos electrónico y nuclear. Como los núcleos son más pesados que los electrones, el movimiento de los electrones es más lento, por lo que ambos movimientos pueden ser tratados separadamente.

De esta forma es posible construir una función potencial analítica que depende exclusivamente de las coordenadas de los núcleos del sistema molecular. La SEP se define [51], como una función analítica de las coordenadas de un sistema que proporciona la energía potencial dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer [1].

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer [1] supone que la velocidad media de los electrones es muy grande en comparación con la de los núcleos, considerando los respectivos movimientos electrónico y nuclear desacoplados. Esta suposición es bastante realista teniendo en cuenta el hecho de que los núcleos poseen una masa mucho mayor que los

electrones (por ejemplo, la masa del núcleo de hidrógeno es alrededor de 1840 veces la masa del electrón). Basándose en la separación de estos movimientos, la definición de la SEP implica considerar que el movimiento de los núcleos es adiabático (las partículas se mueven gradualmente, el estado electrónico del sistema se adapta a ese movimiento, sin que ocurra una transición a otro estado), por tanto, la SEP representa una energía efectiva donde se mueven los núcleos. La aproximación de Born-Oppenheimer puede ser ilustrada, utilizando la formulación de Born-Haung [52–54].

Por consiguiente el Hamiltoniano no relativista para el sistema formado por N núcleos (α, β, \dots) de coordenadas \mathbf{R} , y por los electrones (i, j, \dots) de coordenadas \mathbf{r} pudiéndose escribir de la siguiente forma,

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{nn}(\mathbf{R}) \quad (2.1)$$

donde los dos primeros términos representan los operadores de la energía cinética para los movimientos nuclear y electrónico, \hbar es la constante de Planck dividida por 2π ; m_{α} y m_i , son las masas del núcleo α y del electrón i . Los términos $V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, $V_{ee}(\mathbf{r})$ y $V_{nn}(\mathbf{R})$ representan los potenciales de interacción núcleo-electrón, electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Para el sistema Hamiltoniano en análisis, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}$ es el operador Hamiltoniano de la ecuación (2.1). $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es la función de onda total que describe el movimiento de los electrones y de los núcleos y que dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer se aproxima como,

$$\Psi = \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (2.3)$$

donde el punto y coma indica que ψ_e tiene una dependencia paramétrica en las coordenadas

nucleares \mathbf{R} . La función de onda ψ_e se obtiene a través de la ecuación,

$$\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

donde el Hamiltoniano electrónico $\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ se escribe como:

$$\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{\mathcal{H}}_n(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

y representa el Hamiltoniano que describe el movimiento de los electrones para las posiciones fijas del núcleo; $\hat{\mathcal{H}}_n = \sum_{\alpha} (\hbar^2/2m_{\alpha}) \nabla_{\alpha}^2$ representa el operador de energía cinética nuclear, por tanto $\hat{\mathcal{H}}_e$ depende de la posición pero no del momento de los núcleos. La función de onda nuclear χ se expresa como

$$\left[\hat{\mathcal{H}}_n(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}). \quad (2.6)$$

Las ecuaciones (2.4) y (2.6) describen la aproximación de Born-Oppenheimer y la función de onda total de un sistema se separa en una parte electrónica y otra nuclear. De esta forma, la función de onda electrónica es obtenida para varias posiciones fijas de los núcleos, pudiendo obtener la energía electrónica E_e (que también incluye la repulsión nuclear) de la ecuación (2.4).

La energía electrónica de la ecuación (2.6), es la energía potencial que determina el movimiento de los núcleos. Las funciones propias o autofunciones χ del Hamiltoniano de la ecuación (2.6) son independientes de las coordenadas electrónicas pero dependen específicamente del estado electrónico.

Para analizar en qué condiciones la aproximación de Born-Oppenheimer es válida, se sustituyen las ecuaciones (2.3) y (2.5) en la ecuación (2.2), obteniéndose,

$$\left[\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{\mathcal{H}}_n(\mathbf{R}) \right] \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = E \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (2.7)$$

Teniendo en cuenta que los términos diferenciales en $\hat{\mathcal{H}}_e$ son funciones de \mathbf{r} , utilizando la ecuación (2.4) es posible escribir,

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) &= \chi(\mathbf{R})\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ &= \chi(\mathbf{R})E_e(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}).\end{aligned}\tag{2.8}$$

Como $\hat{\mathcal{H}}_n$, ψ_e y χ son funciones de \mathbf{R} , y considerando la definición de $\hat{\mathcal{H}}_n$ se obtiene,

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_n(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} [\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\nabla_{\alpha}^2\chi(\mathbf{R}) \\ &\quad + 2\nabla_{\alpha}\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\nabla_{\alpha}\chi(\mathbf{R}) \\ &\quad + \chi(\mathbf{R})\nabla_{\alpha}^2\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})].\end{aligned}\tag{2.9}$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.8) y (2.9) en la ecuación (2.7) se obtiene la ecuación (2.6), considerándose despreciables los términos en $\nabla_{\alpha}\psi_e$ y $\nabla_{\alpha}^2\psi_e$ en la ecuación (2.9). Es decir, que la aproximación de Born-Oppenheimer es válida cuando la función de onda electrónica ψ_e varía lentamente con las coordenadas nucleares.

Este comportamiento corresponde a una evolución adiabática del sistema, *i.e.*, la probabilidad de transición entre diferentes estados electrónicos es prácticamente nula, siendo un único potencial adiabático necesario para la descripción dinámica. Cuando varios estados electrónicos estén energéticamente próximos para un determinado conjunto de configuraciones nucleares, surgen procesos no adiabáticos (diabáticos), debido al acoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear.

Hay casos en que dos o más niveles energéticos están muy próximos (región de degeneración electrónica) y los términos en $\nabla_{\alpha}\psi_e$ y $\nabla_{\alpha}^2\psi_e$ no son despreciables en la ecuación (2.9). Es muy importante el estudio de la existencia o no de cruces entre estados energéticos (ver la parte final de la subsección 2.2.2).

Para algunas moléculas lineales, el estado electrónico de la configuración de equilibrio es degenerado dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta degeneración se elimina, debido al movimiento de vibración de los núcleos, es decir, a las vibraciones [55]. Esto ocurre, por ejemplo en la molécula de CO_2 y es habitualmente denominado efecto Renner-Teller [56, 57].

Las configuraciones de equilibrio de las moléculas poliatómicas suelen tener un grado de simetría que implica una degeneración de los estados electrónicos. Como la aproximación de Born-Oppenheimer considera a los núcleos fijos, éstos crean un campo que permite el movimiento de los electrones. La existencia de la degeneración para estas configuraciones es aparente, siendo eliminadas como consecuencia del movimiento nuclear. Esta separación de los niveles degenerados se denomina efecto Jahn-Teller [58, 59]. Como norma general, la degeneración no ocurre para la configuración de equilibrio [60].

Como en la aproximación de Born-Oppenheimer el movimiento de los N núcleos son descritos para $3N$ coordenadas, en la definición de la SEP sólo $3N - 6$ son relevantes. Las seis coordenadas que se eliminan corresponden a la separación de los movimientos traslacional y rotacional del sistema como un todo. Por ello, considerase la conservación del movimiento del centro de masa y del momento angular.

2.2. Representación analítica del potencial molecular

La representación funcional del potencial molecular es el punto de partida previo de cualquier cálculo del sistema molecular que específicamente se quiere estudiar. La construcción de SEPs representa un gran desafío en los estudios teóricos de la reactividad química. La representación de SEPs para sistemas reactivos se remonta a los inicios de la Química Cuántica, utilizando diferentes aproximaciones, básicamente empíricas o semi-

empíricas.

Actualmente, los datos necesarios para la construcción de las SEPs se obtienen a partir de cálculos *ab initio* de alto nivel, aunque los métodos basados en DFT [61] son también muy populares, especialmente para sistemas de gran tamaño. La elección de funciones adecuadas para una correcta representación del potencial molecular deben cumplir una serie de criterios [62–64] que resumimos aquí:

1. Deben tener las propiedades de simetría del sistema.
2. Tienen que caracterizar con precisión los canales de reactivos y productos, conectando suavemente las asíntotas y las regiones de interacción de una forma físicamente razonable.
3. Tienen que representar con precisión el potencial en regiones de interacción para los cuales no se conocen datos, comportándose de una forma razonable en dichas zonas.
4. La función interpoladora y sus derivadas deben tener una forma algebraica tan simple como sea posible, consistente con la bondad del ajuste deseada.
5. Tienen que necesitar un número de puntos (datos) tan pequeño como sea posible para alcanzar un ajuste preciso.
6. Tienen que converger a la superficie exacta cuando se disponen de nuevos datos.
7. Tienen que indicar donde es necesario calcular más puntos.
8. Deben tener el mínimo carácter *ad hoc*.

El método de ajuste utilizado en esta Tesis, DMBE [6–9], fue implementado inicialmente para realizar ajustes de SEPs de sistemas de dos, tres y cuatro átomos [10, 11] y

ha sido extendido hasta seis átomos [65]. Este método ha sido utilizado para el ajuste de SEPs de numerosos sistemas [66–70]. Los detalles de este método se describen en la subsección 2.4.4.

2.2.1. Sistemas de coordenadas y representación gráfica

El sistema de coordenadas más conveniente para representar el potencial molecular, $V(R)$, donde R corresponde a las distancias internucleares, depende sustancialmente del problema dinámico que se desea estudiar. Aunque el sistema formado por las coordenadas cartesianas de cada núcleo es fundamental en la representación de $V(R)$, en ausencia de fuerzas externas el potencial puede ser estudiado usando las coordenadas internas y no considerando la posición de la molécula, *i.e.*, la orientación de la molécula como un todo.

En el caso de una molécula con N átomos ($N > 2$), solamente son utilizadas $3N - 6$ coordenadas internas para representar el potencial molecular. Generalmente, $V(R)$ es representado como una hipersuperficie de energía potencial en el espacio [8]. Sobre las coordenadas utilizadas en la representación de las SEPs, una explicación del método de obtención de las coordenadas adaptadas a la simetría del sistema, en el caso de que existan átomos iguales que forman el sistema molecular se puede encontrar en la Ref. [5]. En la figura 2.1 se representan algunos de los sistemas de coordenadas internas, utilizados en la presente Tesis para representar el potencial de la molécula triatómica. Las coordenadas de Jacobi, representadas en (a), se utilizan frecuentemente en la descripción de las moléculas de Van der Waals, principalmente en las regiones de interacción átomo-diátomo [5], en espectroscopia son habitualmente utilizadas las coordenadas de valencia (b), aunque generalmente se utiliza el sistema de coordenadas formado por las tres distancias internucleares (c).

Mientras que el sistema de coordenadas representado en (c) es necesario que, para cualquier valor de R_i ($i=1,2,3$), cumpla el reglamento de la desigualdad triangular, propiedad

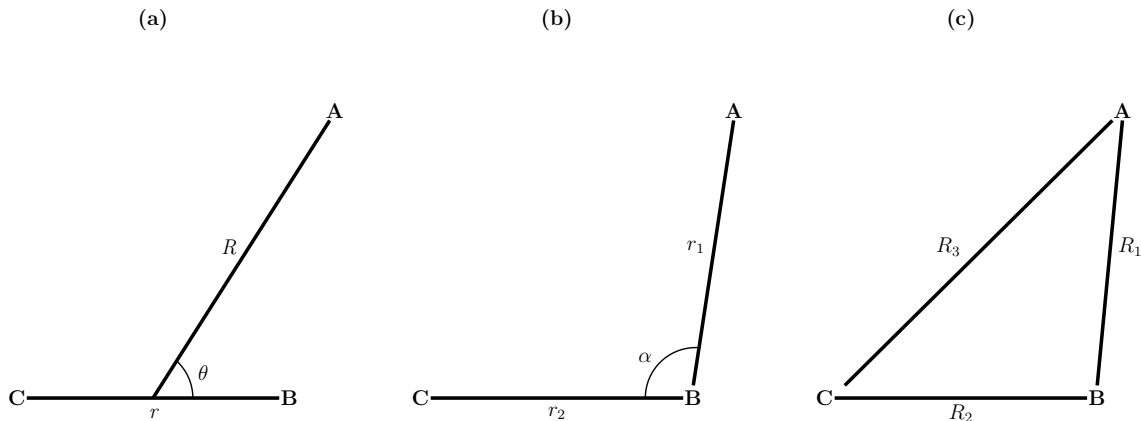


Figura 2.1: Sistemas de coordenadas utilizadas en moléculas triatómicas: (a) coordenadas de Jacobi; (b) coordenadas de valencia; (c) distancias internucleares.

importante en la representación gráfica del potencial molecular,

$$R_i \leq R_j + R_k \quad (i \neq j \neq k) \quad (2.10)$$

En el sistema de la presente Tesis (ClO_2), que tiene dos átomos de oxígenos idénticos, $V(R)$ no debe variar siempre que ocurra su permuta o sustitución isotópica, ya que la aproximación de Born-Oppenheimer separa el movimiento electrónico del nuclear. Así, la utilización de coordenadas que introducen la simetría permutacional de los núcleos en la SEP es la opción más adecuada para representar analíticamente $V(R)$. Cabe mencionar que las distancias internucleares son los sistemas de coordenadas que mejor definen un potencial global, porque todas las regiones del espacio configuracional son tratadas de forma equivalente, pudiendo caracterizar la simetría permutacional del sistema [5, 71].

2.2.2. Características topográficas

El comportamiento de la función potencial para varias configuraciones nucleares define la topografía de la SEP correspondiente. Las características topográficas de esta superficie están vinculadas a las propiedades espectroscópicas y dinámicas del sistema en estudio.

Una de las características más frecuente en una SEP es su variación gradual con sus coordenadas internucleares. Por ejemplo, la mayoría de los potenciales diatómicos tienen una representación gráfica bastante simple, con un valor mínimo para una distancia intermedia R_m , lo cual separa la región repulsiva (para pequeños valores de R), de la atractiva (para $R > R_m$), por ello la geometría R_m y la profundidad del pozo del potencial caracterizan el tipo de interacción. Por tanto, un mínimo profundo (usualmente representado por D_e) se observa para valores pequeños de R en interacciones de capa de valencia cuando se forma un enlace químico. Mientras que un mínimo poco profundo (usualmente representado por ϵ) se observa en interacciones de Van der Waals para valores grandes de R_m .

Las funciones de Morse [72]

$$V(R) = D_e \left\{ \exp[-2\alpha(R - R_m)] - 2 \exp[\alpha(R - R_m)] \right\} \quad (2.11)$$

y de Lennard-Jones [73]

$$V(R) = 4\epsilon \left[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6 \right] \quad (2.12)$$

describen los dos tipos de interacción, especialmente en la región del mínimo. En la ecuación (2.11), el parámetro α se puede determinar mediante el espectro infrarrojo de la molécula, mientras que en la ecuación (2.12), el parámetro ϵ indica la posición del mínimo de Van der Waals. El potencial de Morse [72] no presenta un comportamiento adecuado cuando $R \rightarrow \infty$ y $R \rightarrow 0$, mientras que el potencial de Lennard-Jones [73] aumenta con R^{-12} en la región repulsiva de la molécula.

Las SEPs para moléculas poliatómicas son más complejas que para las diatómicas, debido al aumento de su dimensión. Para N átomos la superficie tiene $3N - 6$ dimensiones, respetando los criterios de selección de las coordenadas (como se ha referido en la subsección 2.2.1). Las características topográficas más importantes son los puntos estacionarios para las cuales el gradiente de SEP se anula ($\partial V / \partial R_i = 0$).

Los puntos estacionarios pueden ser clasificados como máximos, mínimos y puntos silla (estado de transición) de acuerdo con los autovalores de la matriz Hessiana del potencial V''

$$V''_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \quad (2.13)$$

Un punto estacionario es un mínimo si todos los autovalores de la matriz Hessiana son positivos. Otros puntos importantes son los puntos silla de primera orden (correspondiente a las configuraciones del estados de transición). En este caso solamente un autovalor de la matriz Hessiana es negativo. Los puntos sillas son muy importantes en el estudio de la cinética química, por encontrarse en el camino de energía mínima para una determinada reacción, separan las regiones correspondientes a los reactivos y productos. Estas regiones son usualmente denominadas valles de la reacción, y en ellas, la SEP es más plana en una o más dimensiones.

Otra característica topográfica importante de las moléculas poliatómicas, se produce cuando las SPEs se cruzan en regiones del espacio de configuraciones donde las funciones de onda correspondientes tienen la misma simetría (espacial y de *spin*) [58, 74]. Las dos funciones de onda correspondientes a los dos estados adiabáticos se transforman en estados degenerados para una determinada geometría y se pueden expandir en términos de dos funciones de base ϕ_1 y ϕ_2 [75, 76]. Estas funciones son diabáticas y el resto de estados electrónicos son ortogonales. Las energías adiabáticas se calculan usando el determinante secular [75]

$$\begin{vmatrix} H_{11} - V & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - V \end{vmatrix} = 0 \quad (2.14)$$

donde $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}}_e | \phi_j \rangle$, siendo $\hat{\mathcal{H}}_e$ el Hamiltoniano electrónico definido en la ecuación (2.5).

Las energías de las superficies adiabáticas se obtienen resolviendo la ecuación secular (2.14).

$$V^\pm = \frac{1}{2} \left\{ (H_{11} + H_{22}) \pm [(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2]^{1/2} \right\} \quad (2.15)$$

Si V^+ y V^- son equivalentes, se obtienen soluciones degeneradas, por tanto deben cumplirse las siguientes condiciones:

$$H_{11} = H_{12} \quad (2.16)$$

$$H_{12} = H_{21} = 0 \quad (2.17)$$

Basándose en estas dos condiciones, se puede concluir que las superficies adiabáticas de moléculas diatómicas solo pueden cruzarse accidentalmente [74], debido a la existencia de un único parámetro variable (R). De forma general para las moléculas poliatómicas, las condiciones de las ecuaciones (2.16) y (2.17) corresponden a una configuración de tres dimensiones. Por tanto, la topografía de la región de intersección es de un doble cono, cuyo vértice es común. Por ello, la correspondiente característica topográfica se denomina intersección cónica [58]. Ejemplos de intersecciones cónicas han sido estudiados con detalle en sistemas con efectos Jahn-Teller [58, 59] y Renner-Teller [56, 57], referidos en la sección 2.1.

2.3. Cálculo de las SEPs

Habitualmente los diferentes métodos utilizados en la obtención de las SEPs se clasifican en *ab initio*, semiempíricos y empíricos [8]. Mientras que los métodos *ab initio* se basan exclusivamente en principios teóricos fundamentales, (es decir, en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica para diferentes configuraciones de los núcleos), los empíricos sólo usan información obtenida de la medición experimental.

Los métodos *ab initio* constituyen la principal fuente de información en el cálculo de la SEP. Debido a la imposibilidad en la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica para sistemas con más de un electrón [77], los cálculos *ab initio* usan aproximaciones para obtener el modelo del operador Hamiltoniano y la función de onda que

describe el sistema.

Incluso, recurriendo a los métodos más recientes de la Química Cuántica y a los mejores recursos computacionales, los cálculos *ab initio* sólo son realistas para sistemas con un pequeño número de electrones [8]. Por tanto en muchas ocasiones es conveniente utilizar los métodos semiempíricos que coordinan criterios de información *ab initio* y experimental (ver sección 2.4).

2.3.1. Métodos de cálculo *ab initio*

Los cálculos *ab initio* son utilizados en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica para determinar curvas o SEPs de un sistema molecular. Estos cálculos se basan en los primeros principios de la Mecánica Cuántica [77], introduciendo aproximaciones inherentes del modelo teórico utilizado en la representación de la función de onda electrónica. Para obtener las soluciones numéricas exactas es necesario recurrir a los métodos aproximados, destacándose los métodos variacional y perturbacional. La molécula H_2 es un ejemplo, por lo que la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica se puede considerar numéricamente exacta [78].

Soluciones alternativas para la resolución de la ecuación de Schrödinger se pueden obtener por los métodos de Monte Carlo cuántico [79] y DFT [61]. El tipo de aproximación utilizada en un cálculo *ab initio* depende básicamente de la región del espacio configuracional y del valor de su energía de interacción. El potencial interatómico es dividido en dos regiones: una para grandes distancias, donde predominan las fuerzas de Van der Waals (largo alcance) y otra para pequeñas distancias (corto alcance). Como la transición entre estas dos regiones del potencial se realiza para largo alcance de la coordenada internuclear, es usual considerar una tercera región intermedia [80]).

La región del potencial de largo alcance para especies neutras se puede expresar en

términos de una expresión matemática, cuya energía es inversamente proporcional a la distancia internuclear R . Tal resultado surge en la aplicación de la teoría de perturbaciones [81, 82], donde no son considerados efectos de cambio de superposición orbital entre las especies durante la interacción. Por tanto, utilizando el segundo orden de esta teoría, la energía E_{ab} (a y b , dos especies, pudiendo ser átomos o moléculas) puede ser calculada con la expresión multipolar

$$E_{ab} = \sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad (2.18)$$

donde C_n ($n \geq 1$) son los coeficientes de las especies a y b . Esta teoría pone de manifiesto varias contribuciones para la energía de interacción a grandes distancias, siendo las más importantes las energías electrostática, de inducción y de dispersión [83]

Puesto que la ecuación (2.18) solamente es válida asintóticamente, la perturbación es aún más compleja para distancias intermedias [84, 85]. Para estas distancias hay que tener en cuenta la superposición de carga y a la vez, imponer que la función de onda total sea antisimétrica para el intercambio de electrones. Aunque los métodos que se basan en la teoría de perturbaciones [81, 82], son muy importantes en el estudio de las fuerzas intermoleculares, su formalismo no entra en los objetivos de esta Tesis. La mayoría de los resultados publicados en la literatura para energías moleculares *ab initio* resultan de la aplicación de métodos variacionales [86]. De acuerdo con el principio variacional [87], el valor esperado de un Hamiltoniano para una función de onda aproximada $\tilde{\Psi}$, es el límite superior del valor propio exacto de la energía E del estado fundamental de este Hamiltoniano [86],

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq E, \quad (2.19)$$

por lo que la mejor aproximación a la función de onda $\tilde{\Psi}$ es la que minimiza la energía \tilde{E} . Entre los diferentes métodos variacionales, el método SCF de Hartree-Fock es considerado

el más relevante [77]. En la aproximación del campo autoconsistente se considera que cada electrón se mueve en el campo promedio creado por los demás electrones, por lo que la función de onda polieletrónica $\tilde{\Psi}$ para sistemas de capa cerrada se representa por el producto antisimetrizado de *spin-orbitales* (correspondiente al producto de una función espacial por una función de *spin*, α ó β) ortogonales, equivalente a un determinante de Slater. Por tanto en sistemas con número par (n) de electrones, el determinante de Slater tendrá estos electrones asignados a $n/2$ orbitales moleculares, expresándolos como una combinación lineal de funciones atómicas de base. Este tipo de aproximación, utilizado para representar la función de onda total, es denominado por LCAO, aunque cualquier conjunto completo de funciones que cumpla los requisitos adecuados, pueden utilizarse para expandir la función de onda. Usualmente se utilizan en cálculos de moléculas poliatómicas orbitales de base de tipo GTO. Aunque el aumento del número de funciones de base produzca una disminución de la energía \tilde{E} del sistema, en el límite de la máxima precisión de este método \tilde{E} no tiende a la E_{exacta} pero sí a un valor superior de E_{HF} denominado *limite Hartree-Fock*. La diferencia entre la E_{exacta} no relativista y la E_{HF} se denomina energía de correlación [88].

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{HF}. \quad (2.20)$$

El valor de la energía de correlación es relativamente pequeño, comparado con la energía total del sistema pero es del orden de magnitud de un enlace químico [86]. Tampoco es posible conocer la dependencia de la energía de correlación con la coordenada R . De hecho, en la mayoría de los casos se verifica que la energía de correlación tiene una gran dependencia en la coordenada R . Una aproximación más general que permite calcular correctamente la energía de correlación es el método CI [89].

En este método la función de onda se representa como una combinación lineal de deter-

minantes de Slater (configuraciones), obtenidos por sustitución de los orbitales ocupados en la función Hartree-Fock, por orbitales virtuales. En un cálculo CI las funciones configuracionales (Φ_k), son clasificados como simplemente excitadas, doblemente excitadas, triplemente excitadas, *etc.*, de acuerdo con el hecho de que han sido promovidos uno, dos, tres, *etc.*, electrones de un orbital ocupado a uno virtual. En una expansión CI

$$\Psi_{\text{CI}} = \sum_k c_k \Phi_k \quad (2.21)$$

solamente se incluyen funciones configuracionales (Φ_k) que tengan las mismas propiedades de simetría del estado aproximado en análisis. En la ecuación (2.21) los coeficientes c_k son obtenidos, utilizando el método variacional. Teniendo en cuenta las funciones de base completa, el uso de todos los posibles términos Φ_k en la ecuación (2.21) permitiría calcular todos los autovalores y autofunciones exactas de la ecuación de Schrödinger del sistema.

Un cálculo CI que incluye todas las configuraciones con simetría adecuada es denominado por FCI [86] y solo es posible para funciones de base relativamente pequeñas. Con este método se obtiene el valor máximo de la energía de correlación electrónica que una base puede proporcionar, pudiendo este método ser utilizado para evaluar la calidad de otros métodos *ab initio* aproximados [87, 89].

La mayor contribución para Ψ_{CI} en la expansión de la ecuación (2.21) resulta de la configuración no excitada, *i.e.*, del determinante de Slater en el cálculo SCF para una configuración. Si además de este determinante, se incluyen los correspondientes a las configuraciones simplemente excitadas y doblemente excitadas, la aproximación CI adquiere el nombre de CISD. Un método *ab initio* muy útil y que sirve de alternativa a los métodos CI, es el método MCSCF, donde se utiliza una expansión semejante a la de la ecuación (2.21) y se optimizan los coeficientes c_k y la forma de los orbitales moleculares en las funciones de estado configuracionales Φ_k .

Debido a la optimización de los orbitales se obtienen buenos resultados, incluso usando relativamente pocas configuraciones. Sin embargo cuando varían los orbitales moleculares, un cálculo MCSCF requiere mucho tiempo computacional, por eso es habitualmente utilizado un número mínimo de configuraciones. Un tipo de cálculo MCSCF de uso común es el CASSCF. En este método los orbitales en las configuraciones Φ_k se dividen en no activos (los orbitales del *core* para la mayoría de los sistemas de interés químico) y activos. Los orbitales no activos son mantenidos doblemente ocupados en todas las configuraciones, siendo los restantes electrones distribuidos por los orbitales activos en todas las formas configuracionales posibles, de manera que tengan el mismo *spin* y autovalores de simetría del estado que se está analizando. Si el espacio activo incluye todos los orbitales de valencia, el método se denomina FVCAS. Los cálculos realizados con FVCAS describen correctamente la formación y ruptura de enlaces químicos, por lo que el potencial obtenido muestre los límites de disociación adecuados. Este método puede ser considerado de tipo EHF [90].

En presencia de configuraciones degeneradas, la definición de la energía de correlación de la ecuación (2.20) no permite demostrar detalles importantes, por tanto debe distinguirse dos tipos de energía de correlación: dinámica o externa y no dinámica o interna. La energía de correlación no dinámica es una correcta descripción de la formación y ruptura de enlaces covalentes que resultan de reordenamiento de los electrones en los orbitales degenerados o de capa abierta y se expresa como,

$$E_{\text{ndcorr}} = E_{\text{FVCAS}} - E_{\text{HF}} \quad (2.22)$$

y la energía de correlación dinámica está relacionada con la repulsión de Coulomb, debido a que cada electrón tiende a evitar la posición instantánea de los demás electrones y puede ser expresada por la ecuación

$$E_{\text{dcorr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{FVCAS}}. \quad (2.23)$$

La utilización de las configuraciones Φ_k optimizadas a nivel MCSCF dentro de un cálculo CI, conduce al método MRCI [91]. Para configuraciones de referencia que tengan por ejemplo excitaciones simples y dobles, la función de onda MRCI final tendrá excitaciones triples y cuádruples. Por tanto, una parte de la energía de correlación dinámica puede ser obtenida mediante los cálculos MRCI más exactos. De hecho, la energía de correlación dinámica se debe incluir en un cálculo MRCI de todas las excitaciones (para el espacio virtual) a partir de una referencia obtenida del método FVCAS.

Todos los cálculos de estructura electrónica que se presenta en el estudio del sistema molecular ClO_2 se han realizado con el paquete de programas MOLPRO desarrollado por Werner, Knowles y colaboradores [92], en el cual están implementados los métodos computacionales descritos anteriormente.

2.3.2. Información empírica y corrección de cálculo *ab initio*

La información sobre la SEP se obtiene de la medición de propiedades experimentales y puede ser una alternativa a los cálculos *ab initio*. De hecho, existen regiones del potencial molecular que se pueden deducir fácilmente a partir de resultados experimentales que involucran procesos dinámicos de los átomos, tales como la espectroscopia y la cinética de las reacciones que ocurren sobre esta superficie. La información adquirida solamente expresa un comportamiento promedio de la SEP en regiones del espacio de configuraciones correspondiente al movimiento nuclear.

La obtención del potencial molecular a partir de los datos experimentales (usualmente denominada inversión), constituye un problema de difícil resolución, ya que los métodos experimentales solamente proporcionan informaciones sobre algunas regiones del potencial. Para las moléculas diatómicas estables y sistemas de Van der Waals, se usa el método RKR [93–97] que permite obtener un conjunto de puntos de la región atractiva del potencial

a partir de la inversión directa de los datos espectroscópicos para determinar el potencial diatómico [93].

La región repulsiva del potencial diatómico se puede determinar mediante el cálculo de la sección eficaz de colisión inelástica [98]. En casos de interacciones de largo alcance, también es posible adquirir información en esta región del potencial a partir de la medición de la sección eficaz diferencial [99]. Por tanto, ambas técnicas solo permiten obtener información en regiones limitadas de la curva de energía potencial.

Para las moléculas poliatómicas, no se ha encontrado aún ningún método de la inversión directa de los datos experimentales. El método semiclásico propuesto por Gerber y Ratner [100,101] no alcanza la precisión espectroscópica, aunque está muy próximo de los resultados experimentales. En la determinación de SEPs a partir de datos experimentales, se utilizan procedimientos en que, el modelo teórico reproduzca de forma precisa los resultados experimentales. Otros datos experimentales que pueden ser utilizados para calibrar curvas o SEPs durante un ajuste a las propiedades experimentales, son las propiedades termofísicas [102].

2.4. Métodos semiempíricos de cálculo de las SEPs

Los métodos *ab initio* requieren muchos recursos computacionales para realizar cálculos en sistemas moleculares de tamaño muy grande. Por ello se desarrollaron los métodos semiempíricos [103] para tratar este tipo de sistemas. Inicialmente estos métodos se han desarrollado para moléculas orgánicas conjugadas y más tarde generalizados para otros tipos de sistemas moleculares. Los métodos semiempíricos usan un Hamiltoniano simplificado y con información empírica, que desprecia o atribuye valores a determinadas integrales durante el cálculo. Por ejemplo, en cálculos con moléculas conjugadas, con diferencias

de simetría en los orbitales σ y π , los electrones de los orbitales π se tratan separadamente [104]. En el cálculo para electrones de los orbitales π , el método FEMO [105–107] desprecia totalmente los términos de repulsión electrónica. El primer método semiempírico para moléculas no conjugadas es el método EH [108,109], que es una versión del método HMO [110,111].

El método EH, trata todos los electrones de valencia y desprecia menos integrales que el método HMO. Como el Hamiltoniano no contiene términos de repulsión electrónica, los resultados obtenidos con el método EH no son de muy buena calidad. Para mejorar los cálculos semiempíricos, se desarrollaron varios métodos [112,113], que incluyen la repulsión electrónica y resuelven ecuaciones semejantes a las de Hartree-Fock para encontrar orbitales moleculares de tipo SCF. Posteriormente serán analizados otros métodos semiempíricos utilizados en el ajuste de SEPs. Entre ellos se destacan los métodos LEPS [114,115], DIM [116] y DMBE [6–9].

2.4.1. Método LEPS

Este método se aplica únicamente para la interacción de átomos en estados electrónicos doblete (2S) iguales o diferentes. Para el caso particular de dos estados doblete originados por la interacción de tres átomos 2S se obtiene la expresión analítica [114,115,117]

$$V_{LEPS}^{\pm} = X \pm \frac{1}{2}Y^{\frac{1}{2}} \quad (2.24)$$

$$X = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{ac} \quad (2.25)$$

$$Y = (A_{ab} - A_{bc})^2 + (A_{bc} - A_{ac})^2 - (A_{ac} - A_{ab})^2 \quad (2.26)$$

donde Q_{ab} y A_{ab} son las integrales de Coulomb y de intercambio de las diatómicas ab , bc y ac . Si se utilizan directamente estas integrales se obtiene un resultado de mala calidad. Sin

embargo, si estas integrales se aproximan de forma semiempírica [115] según las expresiones que relacionan estas integrales con los potenciales diatómicos aproximados:

$$Q_{ij} = \frac{1}{2}[V_{IJ}(^1\Sigma) + V_{IJ}(^3\Sigma)] \quad (2.27)$$

$$A_{ij} = \frac{1}{2}[V_{IJ}(^1\Sigma) + V_{IJ}(^3\Sigma)] \quad (2.28)$$

donde $V_{IJ}(^1\Sigma)$ y $V_{IJ}(^3\Sigma)$ son los potenciales de los estados electrónicos singlete y triplete de las moléculas diatómicas, con $IJ = ab, bc, ac$, se obtienen resultados más razonable. Estos potenciales solo dependen de los términos energéticos de dos cuerpos. Existen varias modificaciones de este método (Ver las referencias contenidas en la Ref. [118]) pero para obtener potenciales más realistas es necesario flexibilizar la función LEPS, introduciendo términos de tres cuerpos al potencial [8, 11].

2.4.2. Método DIM

Al igual que el método LEPS, el método DIM [116, 119–122] es una extensión de los conceptos del enlace de valencia. Este método tiene su origen en el hecho de que el Hamiltoniano \mathcal{H} de un sistema molecular de N átomos puede ser escrito de forma exacta y de varias formas diferentes (de acuerdo con la distribución de los electrones), como la diferencia entre un sumatorio de los términos diatómicos \mathcal{H}_{AB} (neutros o iónicos) y los términos atómicos o iónicos \mathcal{H}_A que resultan de su disociación,

$$\mathcal{H} = \sum_A \sum_{B>A} \mathcal{H}_{AB} - (N-2) \sum_A \mathcal{H}_A. \quad (2.29)$$

El Hamiltoniano total se representa por una matriz \mathbf{H} , en la cual, los elementos matriciales son expresos en términos de las propiedades de sus fragmentos diatómicos y atómicos. Introduciendo una función de base poliatómica, las SEPs adiabáticas pueden ser obtenidos por la resolución de la ecuación secular $\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}$, donde \mathbf{E} es la matriz diagonal de

las SEPs, \mathbf{C} es la matriz de autovectores y \mathbf{S} es la matriz de integrales de superposición de la función de base. La matriz del potencial DIM puede también ser escrita de otra forma [123, 124]

$$\mathbf{H} = \sum_K \sum_L \mathbf{U}_{KL} \mathbf{E}_{KL} \mathbf{U}_{KL}^\dagger - (N - 2) \sum_K \mathbf{E}_K \quad (2.30)$$

donde \mathbf{U}_{KL} es una transformación unitaria que opera sobre los autovectores de cada diatómica y sobre las funciones de *spin*, \mathbf{E}_{KL} las matrices de las energías de las diatómicas y \mathbf{E}_K las matrices de las energías de los átomos. El método DIM es exacto solamente para un conjunto de base completo de una diatómica. Para ajustar resultados *ab initio* al potencial total, es necesario variar de forma poco realista algunos de los potenciales diatómicos, en general los potenciales de los estados excitados [125].

Por tanto, el método DIM es bastante aproximado, siendo necesario incluir términos de tres o más cuerpos. Varandas y Voronin [123, 124] propusieron una modificación del método DIM, dentro de la estrategia global del método DMBE para incluir términos de tres cuerpos. En otro trabajo Varandas [126] sugiere una formulación más compacta de la ecuación (2.30), introduciendo un término \mathbf{F}_{KL} , obteniéndose una matriz del potencial DIM modificado.

$$\mathbf{H} = \sum_K \sum_L \mathbf{U}_{KL} \mathbf{E}_{KL} (1 + \mathbf{F}_{KL}) \mathbf{U}_{KL}^\dagger - (N - 2) \sum_K \mathbf{E}_K \quad (2.31)$$

2.4.3. Método MBE

El método MBE, propuesto por Murrell y colaboradores [127–129], consiste en la representación de la SEP de un sistema molecular por expansión de las energías de los sub-sistemas que lo componen. La expansión de muchos cuerpos para una SEP se expresa

como,

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^N V_i^{(1)} + \sum_{i=1}^{N^{(2)}} V_i^{(2)} \left(\mathbf{R}_i^{(2)} \right) + \sum_{i=1}^{N^{(3)}} V_i^{(3)} \left(\mathbf{R}_i^{(3)} \right) + \cdots + V^{(N)}(\mathbf{R}) \quad (2.32)$$

donde $\mathbf{R} \equiv [R_1, R_2, \dots, R_{N(N-1)/2}]$ corresponde a una variable común de todas las distancias internucleares y $N^{(2)}$ indica el número de moléculas diatómicas que es posible formar con N átomos, mientras que $N^{(3)}$ corresponde al número de moléculas triatómicas que se obtienen con ese número de átomos, además las variables $\mathbf{R}_i^{(2)}$ y $\mathbf{R}_i^{(3)}$ están formadas por subconjuntos de \mathbf{R} . En la ecuación. (2.32) cualquier término $V^{(k)}(k = 1, \dots, N)$ representa la energía de k cuerpos del fragmento correspondiente, cuando este término se elimina del sistema formado por N átomos.

Una característica importante que cumplen los términos de la ecuación (2.32) radica en la restricción que todos los términos de k -cuerpos con $k > 1$ tienden a cero, debido a la eliminación de uno de los átomos del sistema, siempre que una de las distancias internucleares tiende a infinito. En general, los términos de orden uno o de 1-cuerpo $V_i^{(1)}$ corresponden a la energía de los átomos i en el correspondiente estado electrónico. Una de las ventajas del método MBE es la posibilidad de construir el potencial para un sistema poliatómico a partir de dos potenciales de fragmentos de orden inferior, por ejemplo, un potencial triatómico V_{ABC} , los términos de dos cuerpos pueden ser deducidos mediante potenciales diatómicos, siendo los potenciales de tres cuerpos obtenido por la diferencia entre potenciales triatómicos y la suma de los términos de uno y de dos cuerpos:

$$V_{ABC}^{(3)} = V_{ABC} - \sum V_A^{(1)} - \sum V_{BC}^{(2)}. \quad (2.33)$$

El potencial obtenido garantiza que la superficie tenga los límites de disociación correctos, requisito imprescindible para su aplicación en estudios de dinámica molecular. El potencial $V(\mathbf{R})$ y el último término de la expansión MBE son funciones de las $3N - 6$ coordenadas

internas del sistema. La esencia de este método se comprueba con las siguientes condiciones [5]: (a) la posibilidad de rápida convergencia de la ecuación (2.32), despreciando los términos de orden superior; (b) la existencia de funcionales simples para los términos de orden superior.

2.4.4. Método DMBE

El método DMBE, propuesto por Varandas [6–9] puede ser considerado como un refinamiento del método MBE porque permite realizar un desdoblamiento de los términos del potencial MBE. Por tanto, el método DMBE se puede expresar como,

$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{R}) = & \sum_{i=1}^N \left(V_{i,EHF}^{(1)} + V_{i,dc}^{(1)} \right) + \sum_{i=1}^{N^{(2)}} \left[V_{i,EHF}^{(2)} \left(\mathbf{R}_i^{(2)} \right) + V_{i,dc}^{(2)} \left(\mathbf{R}_i^{(2)} \right) \right] \\
 & + \sum_{i=1}^{N^{(3)}} \left[V_{i,EHF}^{(3)} \left(\mathbf{R}_i^{(3)} \right) + V_{i,dc}^{(3)} \left(\mathbf{R}_i^{(3)} \right) \right] + \dots \\
 & + V_{EHF}^{(N)}(\mathbf{R}) + V_{dc}^{(N)}(\mathbf{R})
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

separándose cada uno de los términos de la ecuación (2.32) en dos componentes: una correspondiente a la energía de tipo HF que incluye la correlación no dinámica y otra que incluye la correlación dinámica. Los términos HF se pueden modelar mediante un ajuste de las energías *ab initio*, utilizando el método FVCAS, que engloba todos los orbitales de valencia.

Los cálculos FVCAS pueden describir la formación y ruptura de enlaces químicos, lo cual permite obtener los límites de disociación adecuados en el potencial. Los términos de correlación dinámica son obtenidos semiempíricamente, utilizando los coeficientes de dispersión [130, 131] de los diferentes canales asintóticos para la energía de dispersión y los momentos dipolar y cuadrupolar para la energía electrostática.

Cabe señalar que la separación de la energía en dos componentes diferentes es la clave

para la obtención con éxito de los potenciales diatómicos realistas de las especies enlazantes [132] y no enlazantes [133–135]. El modelo EHFACE2U, propuesto por Varandas y Dias da Silva [136], permite obtener potenciales diatómicos compatibles con los resultados experimentales, conectando la región de fuerte interacción con las asíntotas de una forma físicamente razonable. El modelo EHFACE2U es una variación más general (tiene un comportamiento correcto para $R \rightarrow 0$) de un modelo anterior EHFACE2 [132].

Dentro del postulado o principio DMBE se utilizan habitualmente las funciones de los modelos EHFACE2 y EHFACE2U para representar la energías de las interacciones de dos cuerpos. Una de las ventajas del método DMBE respecto al MBE, es que permite la interpolación de la energía potencial para regiones intermedias a partir de las componentes asíntóticas y de fuertes interacciones. La SEP DMBE de la molécula ClO_2 , se presenta en el capítulo 4.

2.4.5. Corrección semiempírica de los resultados *ab initio*

Para obtener resultados *ab initio* que se aproximan a los resultados exactos, se necesita utilizar métodos de cálculo a nivel MRCI o CCSD(T) con funciones de base de gran calidad que permitan recuperar gran parte de la energía de correlación. Sin embargo, la convergencia de la energía de correlación con la dimensión de las funciones de base es muy lenta, con la excepción de sistemas moleculares con pocos electrones. Algunos de los métodos referidos en la sección anterior pueden ser utilizados para corregir de forma empírica los potenciales *ab initio*, posteriormente ajustados a una forma funcional. Otras correcciones empíricas, conocidos como métodos de escala lineal y no lineal han sido utilizadas para obligar al potencial a reproducir las energías experimentales de disociación.

Además de la utilización de los métodos empíricos, los resultados *ab initio* también pueden ser corregidos con una aproximación semiempírica, denominada SEC [137], basándose

en la idea de que un cálculo FVCAS/MRCI recupere o mejore una fracción de la energía de correlación independientemente de la geometría y que puede ser escalada en relación a la energía FVCAS, siendo el valor de esta fracción F determinado por comparación con datos experimentales. Esta idea ha sido ampliada por Varandas [138] para el caso en que el potencial intermolecular puede expresarse como una expansión de muchos cuerpos, utilizando una fracción $F^{(n)}$ para cada cuerpo de dimensión n . Este método ha permitido la obtención de potenciales de muy buena calidad, como por ejemplo el potencial utilizado en estudios de dinámica molecular en el sistema H_3 [139].

2.5. Métodos de ajuste local

Los métodos de ajuste local son considerados fundamentalmente, como métodos de interpolación de los puntos *ab initio*. Las interpolaciones de tipo *spline* son una de las utilizadas en el ajuste de SEPs. Sin embargo, para que un ajuste sea suave es necesario un conjunto muy grande de puntos *ab initio*, y aún así el potencial puede no representar correctamente todos los canales de disociación [140].

El potencial de Morse modificado [141] es también otra forma de representación de los potenciales triatómicos, utilizando interpolaciones de tipo *spline*. En esta representación, el potencial es función de una coordenada radial (gira alrededor de un punto asintótico de dos de las distancias interatómicas) y a continuación se ajusta a una función de Morse (interpolando los coeficientes de los potenciales obtenidos) utilizando *splines* bidimensionales. Este método no garantiza que los canales de disociación tengan un comportamiento correcto, ni tampoco que reproduzcan correctamente todas las regiones del espacio de configuraciones donde no existen puntos *ab initio*. Actualmente, se han introducidos métodos de interpolación más eficientes usados en el ajuste de SEPs.

2.5.1. Método de interpolación modificado de Shepard

El método de interpolación multidimensional modificado de Shepard [142], consiste en la construcción de una interpolación global por combinación de aproximaciones locales mediante el desarrollo en serie o expansión de Taylor, es decir, para cada punto i donde son realizados los cálculos, se determina localmente una serie de Taylor en función de las coordenadas internas Z_i , usualmente seleccionadas como $Z_i=1/R_i$.

El método modificado de Shepard [142] es ideal para la interpolación multidimensional, porque no requiere de una malla de puntos y se puede aplicar a un conjunto de puntos dispersos. Situando el método en el contexto particular de las SEPs, para cada uno de los puntos *ab initio* calculados (N_{pc}), se tendrán N desarrollos en serie de Taylor de la energía $T_i(Z)$ centradas en las coordenadas internas Z_i de cada punto i . La SEP global representada a partir de cada N_{pc} tiene la forma de una combinación ponderada,

$$V(Z) = \sum_{i=1}^{N_{pc}} w_i(Z) T_i(Z) \quad (2.35)$$

siendo los términos $w_i(Z)$ las funciones del peso en la fórmula de Shepard [142]. En cualquier combinación ponderada los pesos se pueden expresar en forma porcentual, o mejor como fracciones de la unidad, de acuerdo con una relación de normalización.

$$\sum_{i=1}^{N_{pc}} w_i(Z) = 1 \quad (2.36)$$

Si se plantea un desarrollo en serie de Taylor de segundo orden, los cálculos cuánticos de la energía de estructura electrónica, deberán completarse con la evaluación de los gradientes de la energía y las segundas derivadas (matriz Hesiana) en cada punto. Por tanto esto eleva enormemente los costos computacionales necesarios para generar cada punto cuando aumenta la dimensión del sistema.

2.5.2. Método IMLS

Este método es una combinación de la interpolación y el ajuste por mínimos cuadrados [143]. La función de ajuste se expresa como una combinación lineal de funciones de base,

$$V_{ajustado}(\mathbf{Z}) = \sum_{i=1}^M a_i(\mathbf{Z})b_i(\mathbf{Z}) \quad (2.37)$$

donde M , es el número total de funciones de base, $b_i(\mathbf{Z})$ son polinomios y $a_i(\mathbf{Z})$ se determina minimizando la suma de las desviaciones estándar pesadas,

$$D[V_{ajustado}(\mathbf{Z})] = \sum_{i=1}^N w_i(\mathbf{Z})[V_{ajustado}(\mathbf{Z}^{(i)}) - V(\mathbf{Z}^{(i)})]^2, \quad (2.38)$$

en los N puntos *ab initio* situados en $[\mathbf{Z}^{(1)}, \mathbf{Z}^{(2)}, \dots, \mathbf{Z}^{(N)}]$, con energías $[V(\mathbf{Z}^{(1)}), V(\mathbf{Z}^{(2)}), \dots, V(\mathbf{Z}^{(N)})]$, respectivamente. La función del peso $w_i(\mathbf{Z})$, tiene la propiedad de que en los puntos cercanos a \mathbf{Z} , tiene mayor valor que en aquellos más distantes, por lo que el método IMLS aumenta su costo computacional considerablemente a medida que aumenta el tamaño del sistema.

2.6. Métodos de ajuste global

En los métodos de ajuste global se usan funciones con significado físico razonable. Se pretende introducir un número reducido de parámetros de ajuste que permite reproducir el potencial de forma global. La modelación de este tipo de potencial se puede hacer, no solo a partir de puntos *ab initio* sino también utilizando el ajuste de otras propiedades. En el método de ajuste global, como el número de los parámetros de ajuste no es muy grande, la incorporación de información empírica no es un problema sin solución, pudiendo en algunos casos esta información relacionarse de forma directa con algunos de los parámetros de ajuste [5]. Cuando solo se utiliza información *ab initio* para modelar este

tipo de potencial, el número de puntos necesarios para obtener un potencial razonable es generalmente menor que en los métodos locales de representación del potencial.

Cabe señalar que, ambos métodos (de ajuste local y global) pueden presentar problemas en regiones del potencial donde no existen puntos *ab initio*. Por tanto si la forma funcional del potencial es razonable, estos errores son minimizados. Una de las ventajas de los métodos y funciones del ajuste global es que durante el cálculo son capaces de detectar cualquier error o algún tipo de problema en los datos *ab initio* a ajustar.

Cuando se usan métodos de interpolación, los errores pueden cambiar localmente la forma de la SEP, sin detectar el error, principalmente cuando el número de puntos es muy grande o se ajusta de forma automática. Por tanto, en los métodos globales estos errores son fácilmente detectados porque aparecen anomalías en la precisión del ajuste. Las funciones globales obtenidos con los métodos semiempíricos LEPS, DIM, MBE y DMBE pueden ser utilizados en el ajuste de varios sistemas moleculares.

2.7. Método ES

La obtención de potenciales globalmente correctos con precisión espectroscópica es muy difícil de lograr. Los métodos de cálculo *ab initio*, logran esta precisión para sistemas con pocos electrones pero también por razones prácticas, debido al aumento de número de parámetros ajustables. En este caso, la función de ajuste puede ser poco flexible y dar lugar a comportamientos incorrectos en regiones del potencial donde no existe información. Sin embargo, actualmente es relativamente sencillo obtener potenciales que logren la precisión espectroscópica para regiones de los mínimos de energía, por ejemplo mediante el ajuste del espectro vibracional-rotacional, aunque no se describan correctamente los límites de disociación (canales).

El método ES propuesto por Varandas [144, 145], permite incorporar en el potencial con un comportamiento global correcto, uno o más mínimos con precisión espectroscópica, puesto que generalmente las energías involucradas en regiones del espectro y las regiones de disociación son muy diferentes. Este método se ha utilizado en el ajuste de varios sistemas moleculares [146, 147].

Capítulo 3

Dinámica de colisiones moleculares

La dinámica molecular de las reacciones químicas requiere estudiar las colisiones entre los átomos y las moléculas involucradas en la reacción. Para ello, se formula la ecuación de Schrödinger del sistema, que describe el movimiento y las interacciones de los núcleos y electrones presentes en el sistema.

El estudio de reacciones químicas elementales ha avanzado significativamente en los últimos años, debido principalmente al aumento de la potencia de los ordenadores y al desarrollo de modelos físico-matemáticos en la resolución del problema molecular. Sin embargo, la aplicación de la Mecánica Cuántica todavía está lejos de sistematizar estos cálculos.

A diferencia de los métodos cuánticos que requieren un elevado esfuerzo computacional, se puede utilizar la Mecánica Clásica en el estudio de colisiones moleculares. De hecho, debido a su sencillez, los métodos clásicos se han utilizados durante muchos años, desde sus primeras aplicaciones en dinámica clásica [13, 148–153]. Como alternativa a los métodos cuánticos, los métodos clásicos permiten obtener resultados que se pueden comparar con los experimentales y son sencillos de implementar.

Cualquiera que sea el método elegido, el estudio dinámico de colisiones moleculares

incluye dos etapas importantes [154]:

(I) Cálculo de la SEP relevante al proceso reactivo o inelástico.

(II) Resolución de las ecuaciones del movimiento nuclear, usando la SEP previamente obtenida.

La primera etapa se ha descrito en el capítulo anterior, de acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer [1], es decir, el proceso dinámico es determinado solamente por una SEP. En este capítulo se revelan algunos de los métodos utilizados en la resolución de las ecuaciones del movimiento nuclear, centrándose exclusivamente en el método QCT, por su utilidad en el estudio dinámico de colisiones moleculares.

3.1. Métodos cuánticos

El estudio de la dinámica molecular utilizando los métodos de la Mecánica Cuántica puede ser realizado, hallando la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente o independiente del tiempo. En una dimensión espacial, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo asume la expresión,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{R}, t) \quad (3.1)$$

donde \mathbf{R} representa el conjunto completo de coordenadas nucleares. La ecuación (3.1) de primer orden asume soluciones del tipo [155], con la función de onda $\Psi(\mathbf{R}, t)$ iniciada en el tiempo $t = 0$

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \hat{\mathcal{U}}(\mathbf{R}, t, t_0)\Psi(\mathbf{R}, t = 0) \quad (3.2)$$

donde $\hat{\mathcal{U}}$ es el operador lineal de evolución temporal que satisface la condición inicial $\hat{\mathcal{U}}(\mathbf{R}, t, t_0) = \mathbf{1}$, siendo $\mathbf{1}$ la matriz identidad. En el caso de un Hamiltoniano independiente del tiempo [155],

$$\hat{\mathcal{U}}(\mathbf{R}, t, t_0) = \exp \left[-i \frac{\mathcal{H}(t - t_0)}{\hbar} \right] \quad (3.3)$$

reduciéndose la ecuación (3.1), a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{R}) \quad (3.4)$$

La resolución de las ecuaciones (3.1) y (3.4) permite obtener la matriz S definida como la amplitud de la función de onda incidente y reflejada [156–158]. Los distintos elementos de esta matriz tienen toda la información del proceso de colisión molecular (*"scattering"*). Por ejemplo, la probabilidad de transición de un estado inicial i a otro estado final f , con un momento angular total J , definido por [157],

$$P_{i \rightarrow f}^J = |S_{if}|^2 \quad (3.5)$$

mientras que la probabilidad acumulativa se obtiene a través de los elementos de $P_{i \rightarrow f}^J$,

$$N(E) = \sum_J \sum_{i,f} (2J+1) P_{i \rightarrow f}^J(E) \quad (3.6)$$

donde el símbolo de sumatorio i, f involucra todos los estados posibles para una energía total E . La magnitud $N(E)$ se relaciona con la constante de velocidad del proceso de colisión en estudio [159, 160], por la expresión:

$$k(T) = \frac{1}{2\pi\hbar Q_R(T)} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) N(E) \quad (3.7)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y Q_R es la función partición de los reactivos por unidad de volumen.

Formalismo independiente del tiempo

En la formulación independiente del tiempo, se destaca el método de canales acoplados (CC) [161, 162], en el que la función de onda total es expandida a través de un conjunto completo de funciones de base en todos sus grados de libertad, correspondiente a la

expresión,

$$\Psi(\mathbf{q}, R) = \sum_j \psi_j(R) \Phi_j(\mathbf{q}) \quad (3.8)$$

con R representando la coordenada de colisión, asumiendo que el operador Hamiltoniano puede ser escrito en función de dicha coordenada,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \mathcal{H}_r(\mathbf{q}, R) \quad (3.9)$$

sustituyendo las ecuaciones (3.9) y (3.4) e integrando sobre el conjunto de coordenadas (\mathbf{q}), se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas de segundo orden

$$\frac{d^2 \psi_i(R)}{dR^2} = \sum_j \left[\frac{2}{\mu} \hbar^2 \langle \Phi_i(\mathbf{q}) | \mathcal{H}_r(\mathbf{q}, R) | \Phi_j(\mathbf{q}) \rangle - \frac{2\mu E}{\hbar^2} \delta_{ij} \right] \psi_j(R) \quad (3.10)$$

donde μ es la masa reducida del sistema y δ_{ij} es la función delta de Kronecker.

La principal ventaja de los métodos independiente del tiempo resulta que para un valor determinado de la energía, se obtiene la totalidad de la matriz S en un solo cálculo [163]. Por tanto, su aplicación ha sido realizado esencialmente en el estudio de sistemas triatómicos, debido a las dificultades en la elección de las coordenadas de colisión para sistemas de dimensiones superiores.

Para estos sistemas son utilizadas coordenadas hipersféricas [164] para generalizar los métodos aproximados en el cálculo de secciones eficaces reactivas. Una complejidad adicional surge en el número de estados involucrados en el cálculo matricial, siendo el tiempo de computación muy costoso. Con el fin de reducir el costo computacional, se han propuesto métodos iterativos [165–167] que permiten disminuir el tiempo de computación durante el cálculo de diagonalización de una matriz.

Formalismo dependiente del tiempo

De los diferentes métodos para la resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, se puede destacar los que se basan en la propagación de paquetes de ondas

(WP) [155,168], los de Hartree [169] y los de Hartree multiconfiguracional [170]. Habitualmente el método utilizado en sistemas cuánticos, es el de la propagación de WP [155,168], involucrando las etapas de elección de la función de onda, su propagación en el tiempo y la conclusión del proceso dinámico y análisis de la función de onda resultante [155]. En la selección de la función de onda para formar paquetes de ondas, es habitual el uso de funciones Gaussianas para el grado de libertad traslacional y funciones roto-vibracionales de los movimientos internos del sistema. En la propagación de la función de onda en la coordenada temporal de la ecuación (3.1) es necesario determinar durante el cálculo, cómo actúa el operador $\hat{\mathcal{H}}$ sobre la función de onda $\Psi(t)$, separando los operadores en dos partes: cinética $\hat{\mathcal{T}}\Psi$ y potencial $\hat{\mathcal{V}}\Psi$. Uno de los métodos más utilizados para esta operación es el de transformada de Fourier [171–173], el cual implica un elevado consumo de recursos computacionales.

Para el estudio de la evolución temporal de la ecuación (3.2) se utilizan los métodos de la separación del operador $\hat{\mathcal{U}}$ [174], la expansión de polinomios de Chebyshev [175] y el recurrente de Lanczos [176], descritos detalladamente en la Ref. [155]. Una comparación entre ellos puede ser encontrada en el trabajo de Leforestier *et al.* [177]. Los métodos de paquete de onda, asociada a la condición de que el grupo de ondas resulta de una superposición de autovalores, permite obtener a través de nuevos algoritmos de cálculos [178,179], probabilidades de transición de las energías de colisión. Estos métodos determinan únicamente una columna de la matriz S correspondiente a la condición inicial para esta transición energética. Los métodos que se basan en grupos de ondas, incluyendo los desarrollados en el formalismo independiente del tiempo, son más sencillos de implementar [180], con la ventaja de proporcionar la visualización del proceso dinámico con fundamento cuántico [181].

3.2. Métodos clásicos

La aplicación de la Mecánica Clásica en el estudio de procesos reactivos en sistemas moleculares fue introducida por Karplus *et al.* [182]. Para justificar la utilización del método, se ha admitido que los efectos cuánticos son despreciables, debido fundamentalmente a la forma de la SEP, a las masas de las partículas involucradas y por ser un estudio reactivo [20,182]. Además, la buena compatibilidad entre los resultados experimentales [13, 182] y cuánticos [183,184] para la reacción química $\text{H} + \text{H}_2$, justifica su generalización para otros sistemas moleculares, siendo actualmente un método en permanente desarrollo y aplicado en varios procesos, como por ejemplo: disociación unimolecular, dinámica intramolecular de moléculas y agregados, procesos inelásticos y colisiones de moléculas con superficies.

La justificación completa y formal para el uso de formalismos clásicos en sistemas cuánticos es muy compleja [185,186]. La existencia de una reciprocidad entre la Mecánica Cuántica y la Mecánica Clásica surge por primera vez en el principio de correspondencia propuesto por Bohr, con la condición de que en el límite de estados cuánticos infinitos, las relaciones cuánticas deberían reducirse a las clásicas. La forma más utilizada para obtener una analogía clásica-cuántica resulta de la aplicación del teorema de Ehrenfest [187]. Suponiendo que la distribución de la probabilidad de posición de una partícula está limitada a un pequeño volumen, se puede verificar que los valores promedios de las coordenadas varían de una forma semejante al comportamiento de la partícula en la teoría clásica. A partir de la ecuación dependiente del tiempo (3.1), se obtiene la siguiente demostración [188]

$$\frac{d^2\langle x_i \rangle}{dt^2} = -\frac{1}{i\hbar m_i} \langle \Psi | [\hat{\mathcal{H}}, P_{x_i}] | \Psi \rangle d\tau \quad (3.11)$$

donde $[\hat{\mathcal{H}}, P_{x_i}]$ representa el conmutador entre el operador Hamiltoniano y el momento

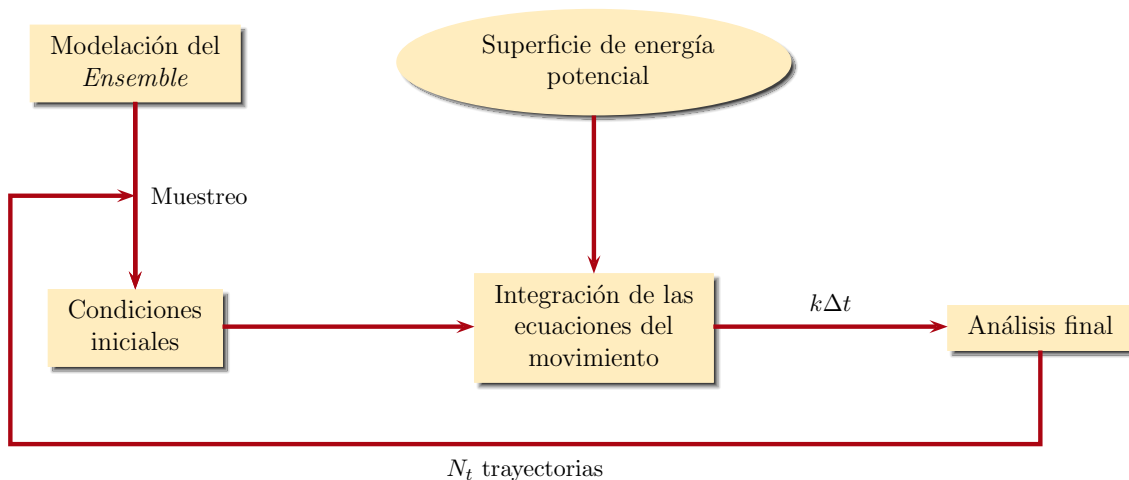


Figura 3.1: Diagrama esquemático del método QCT utilizado en el estudio de las reacciones químicas.

lineal, y x_i es la coordenada de posición de la partícula i .

Teniendo en cuenta que $[\hat{\mathcal{H}}, P_{x_i}] = -(\hbar/i)(\partial V/\partial x_i)$ en la ecuación (3.11), se obtiene un conjunto de ecuaciones semejantes a las correspondientes a la ley de Newton

$$\frac{d^2\langle x_i \rangle}{dt^2} = -\frac{1}{m_i} \left\langle \frac{\partial V}{\partial x_i} \right\rangle \quad (3.12)$$

concluyéndose que la aceleración de la coordenada media $\langle x_i \rangle$, es directamente proporcional al valor medio de la fuerza $\langle \partial V/\partial x_i \rangle$ [187]. El estudio de procesos químicos usando el método QCT, es similar al tratamiento de cualquier sistema clásico [15,19,20]: estableciendo las ecuaciones de movimiento y las condiciones iniciales, éstas son integradas con respecto al tiempo y posteriormente analizados los resultados finales de la integración. En la figura 3.1 se representan esquemáticamente las diferentes etapas del estudio de reacciones químicas, utilizando el método QCT, teniendo en cuenta el conocimiento de la SEP.

3.3. Ecuaciones clásicas de movimiento

En el método QCT, las ecuaciones del movimiento de los núcleos pueden ser definidas teniendo en cuenta el formalismo de Hamilton. El Hamiltoniano clásico para un sistema reactivo de N átomos es descrito por la expresión,

$$H = T(p_1, \dots, p_{3N}) + V(q_1, \dots, q_{3N}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=3i-2}^{3i} \frac{p_k^2}{m_i} + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}), \quad (3.13)$$

donde m_i es la masa del átomo i , q_i indica la posición del átomo i con respecto al origen de las coordenadas cartesianas y p_k su momento conjugado. En esta expresión, T representa la energía cinética de sistema y V la energía potencial, que depende solamente de las posiciones de los núcleos.

De acuerdo con la ecuación (3.13), las ecuaciones de movimiento de Hamilton que en cada instante del tiempo t , permiten conocer la posición y el momento de cada una de las partículas del sistema, vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial T}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial V}{\partial q_i} \quad i = 1, \dots, 3N \end{aligned} \quad (3.14)$$

Por tanto las ecuaciones (3.14) constituyen un sistema de $6N$ ecuaciones diferenciales de primer orden, (en el caso del sistema ClO_2 en estudio en esta Tesis, se obtienen 18 ecuaciones diferenciales). El número de estas ecuaciones pueden ser reducidas, considerando que durante la integración de las $6N$ ecuaciones de movimiento de Hamilton, la energía total y el momento angular total del sistema son constantes de movimiento [13, 182].

La integración simultanea de las $6N$ ecuaciones de movimiento permite conocer la evolución temporal del punto (q_i, p_i) en el espacio de fase, *i.e.*, la trayectoria (posiciones y velocidades) de los núcleos del sistema. Esta integración se puede expresar de la siguiente

forma,

$$\begin{aligned} q_i(t+h) &= q_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{q}_i dt \\ p_i(t+h) &= p_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{p}_i dt \end{aligned} \quad (3.15)$$

donde $q_i(t)$ y $p_i(t)$ representan el valor de las coordenadas y momentos en el instante $t = 0$ respectivamente, $q_i(t+h)$ y $p_i(t+h)$ representan el valor de las coordenadas y momentos en el instante $t+h$. El incremento del tiempo h es denominado paso de integración. Las derivadas temporales \dot{q}_i y \dot{p}_i se calculan siguiendo las ecuaciones (3.14) de movimiento de Hamilton. Para integrar numéricamente las ecuaciones (3.15), se utiliza normalmente un paso de integración fijo en el método Runge-Kuta-Gill [189] de cuarto orden, proseguido posteriormente con un método predictor-corrector de orden más elevado, denominado método Adams-Moulton [15].

Estos métodos mantienen el error de integración muy pequeño durante todo el tiempo de la trayectoria, aunque es necesario un gran esfuerzo computacional. La integración de las ecuaciones (3.14) requiere la identificación de los valores iniciales para las coordenadas y momentos. Cada conjunto de condiciones iniciales determinará un proceso de colisión, *i.e.*, una trayectoria diferente, mientras que el resultado final de la integración, es un conjunto de coordenadas y momentos que permiten calcular las propiedades finales de los átomos y moléculas formados durante el proceso de colisión.

3.4. El método QCT

La diferencia entre los métodos clásicos y cuasi-clásicos es la forma como son tratadas inicialmente las trayectorias. En el primer caso, el tratamiento es exclusivamente clásico en la selección de las condiciones iniciales. Sin embargo en los métodos cuasi-clásicos, el

inicio es simulado cuánticamente, *i.e.*, se establecen las condiciones iniciales compatibles a los estados rotacional y vibracional, proseguido por el cálculo de trayectoria a través de la integración clásica de las ecuaciones de movimiento (3.14). Los aspectos más relevantes de este método se encuentran descritos en detalle [13–20]. La aplicación del método QCT en colisiones átomo-diátomo se presenta en la sección 3.5.

3.4.1. Integración por el método de Monte Carlo

El método QCT es un método dinámico que permite determinar las propiedades dinámicas y cinéticas de las reacciones químicas. Las magnitudes que caracterizan la reactividad de un sistema molecular se determinan calculando un conjunto de trayectorias. Uno de los principales objetivos del método QCT consiste en el cálculo del promedio de probabilidad de una reacción química. Esta probabilidad depende de la energía traslacional relativa y de los números cuánticos vibracional y rotacional, $\langle P_r(E_{tr}, v, j) \rangle$ para cada estado (E_{tr}, v, j) de los reactivos durante la colisión, con las condiciones iniciales definidas. La función $\langle P_r(E_{tr}, v, j) \rangle$ se puede resolver a través de la integral multidimensional,

$$I = \int_0^1 \int_0^1 \cdots \int_0^1 f(k_1, k_2, \dots, k_k) dk_1 dk_2 \dots dk_k, \quad (3.16)$$

donde f es una función genérica, que depende de la variable colectiva k . Las integrales multidimensionales como las de la ecuación (3.16) se calculan habitualmente utilizando el método de Monte Carlo [190–192], lo que permite una consideración rigurosa del error y la utilización conjunta de los valores de la función f con otros calculados posteriormente para obtener la convergencia. Utilizando este método [190–192], la solución de la integral de la ecuación (3.16) se puede determinar mediante el promedio de la función f sobre N puntos seleccionados aleatoriamente a partir de una distribución uniforme en un hipercubo

unitario, *i.e.*,

$$I \approx \epsilon = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(k_1^{(i)}, k_2^{(i)}, \dots, k_k^{(i)}). \quad (3.17)$$

la estimativa del error en ϵ , normalmente se toma como un múltiplo de la desviación estándar $\Delta\epsilon$ que se determina por el nivel de confianza que se pretende obtener. Durante el cálculo de integración, la convergencia inicial de los cálculos es rápida pero a medida que aumenta el número de puntos [20], la convergencia es cada vez mas lenta. En cada uno de los puntos i se escogen aleatoriamente los valores de los parámetros $(k_1^{(i)}, k_2^{(i)}, \dots, k_k^{(i)})$ y se determina el valor de la función f . En el método QCT, esta función f corresponde al promedio de probabilidad de la reacción $\langle P_r \rangle$, que consiste en el cálculo de N trayectorias y seleccionando aleatoriamente los parámetros compatibles con las condiciones iniciales. Como la probabilidad de la reacción es una función de tipo Booleana (dentro del álgebra de Boole) que presenta valor unitario para la ocurrencia de una reacción y nulo en el caso contrario, para cada parámetro de colisión de la ecuación (3.17), el promedio de probabilidad de la reacción se calcula por,

$$\langle P_r(E_{tr}, v, j) \rangle \approx \frac{N_r(E_{tr}, v, j)}{N(E_{tr}, v, j)} \quad (3.18)$$

siendo el valor del error (desviación estándar), con un nivel de confianza de 68 % [13].

$$\Delta\epsilon = \frac{N_r}{N} \sqrt{\frac{N - N_r}{N N_r}}, \quad (3.19)$$

donde N_r es el número de trayectorias reactivas y N el número total de trayectorias calculadas para un conjunto de condiciones iniciales. De acuerdo con la ecuación (3.19) se puede concluir que, cuando N_r es pequeño (baja reactividad), es necesario aumentar el número de trayectorias para obtener resultados estadísticos convergidos. A partir del valor promedio de probabilidad de la reacción es posible determinar la sección eficaz de reacción [11], conociendo el valor del parámetro máximo de impacto b_{\max} , valor lo cual

el parámetro de impacto $b > b_{\max}$ no hay reacción [13, 20]. La sección eficaz contiene información importante sobre el proceso de colisión, pudiéndose establecer relaciones de magnitudes entre los momentos angular orbital e interno de los reactivos [193].

3.5. Aplicación del método QCT en colisiones átomo-diátomo

En los últimos años se ha aplicado el método QCT en varios estudios de la dinámica de reacciones químicas, desde los sistemas moleculares simples hasta los más complejos. El comportamiento del método QCT ha sido comparado en numerosas ocasiones con resultados mecano-cuánticos exactos, permitiendo la identificación y caracterización de efectos cuánticos relevantes en la dinámica de reacciones [194, 195]. La aplicación del método QCT a las colisiones átomo-diátomo (de tipo A+BC), es de gran importancia en el estudio de las reacciones químicas presentadas en esta Tesis. Por tanto, en esta sección se dará mayor atención a los detalles que implican el método QCT en el estudio de la dinámica de colisiones moleculares, en el caso particular, de las colisiones átomo-diátomo.

3.5.1. Colisiones de tipo A+BC

En las colisiones de tipo átomo-diátomo existen 9 grados de libertad que corresponden a las 18 ecuaciones de Hamilton (ver la sección 3.3). Un gran número de ecuaciones diferenciales convierte el problema dinámico en un problema de difícil resolución. Por tanto, es importante encontrar un sistema de coordenadas que define el movimiento de los núcleos con un número menor de ecuaciones. Para este fin, se define el sistema de coordenadas representado en la figura 3.2. De esta forma, el Hamiltoniano clásico de la ecuación (3.13)

se transforma en

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 p_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 p_j^2 + \frac{1}{2M} \sum_{j=7}^9 p_j^2 + V(q_1, q_2, \dots, q_9), \quad (3.20)$$

donde $\mu_{BC} = m_B m_C / (m_B + m_C)$ corresponde a la masa reducida de la molécula diatómica, $\mu_{A,BC} = m_A (m_B + m_C) / M$ es la masa reducida del sistema átomo-diátomo, $M = m_A + m_B + m_C$ es la masa total y p_j son los momentos conjugados de las coordenadas generalizadas.

En este sistema de coordenadas, las ecuaciones de Hamilton correspondientes a las coordenadas y momentos del centro de masa se pueden eliminar del problema dinámico, reduciéndose el número de las ecuaciones de Hamilton a doce [13].

En el programa VENUS [196], utilizado en este trabajo, las ecuaciones de Hamilton se integran en coordenadas cartesianas, siendo las coordenadas representadas en la figura 3.2, utilizadas solamente para definir las condiciones iniciales de las trayectorias. La definición de las 12 condiciones iniciales (una por cada ecuación diferencial) constituye una de las fases más importantes en los cálculos con el método QCT. La sección eficaz detallada para cada canal de reacción A+BC se puede obtener calculando y analizando un conjunto suficientemente grande de trayectorias cuasi-clásicas. Utilizando el método de Monte Carlo, se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \sigma(E_{tr}, v, j) = & \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty b db \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{R_-}^{R_+} G^{vj}(R) dR \\ & \times \int_0^{2\pi} P_r(E_{tr}, v, j, b, \theta, \phi, R) \end{aligned} \quad (3.21)$$

En esta ecuación $E_{tr} = \mu_{A,BC} V_R^2 / 2$ es la energía traslacional relativa entre el átomo y la molécula, v y j son los números cuánticos vibracional y rotacional que definen el estado interno de la molécula diatómica BC y b es el parámetro de impacto; θ y ϕ son los ángulos

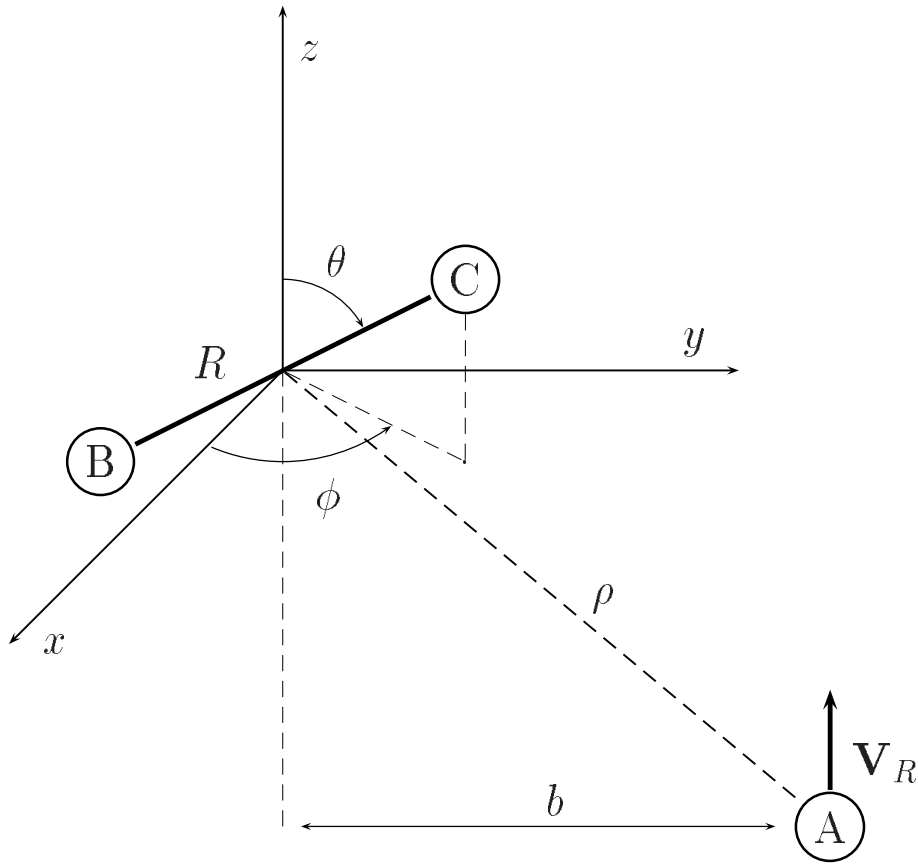


Figura 3.2: Coordenadas que definen las condiciones iniciales en colisiones de tipo A+BC.

polares que definen la orientación del momento angular de la molécula diatómica. $G^{vj}(R)$ es una función de distribución dependiente de los valores de R para cada estado (v, j) , con R_- y R_+ los puntos de retorno clásicos. Para un potencial realista, esta función tiene un valor mínimo para la región de la distancia de equilibrio, creciendo muy rápidamente cuando se aproxima de las regiones de los puntos de retorno [197].

El muestreo de las condiciones iniciales de las trayectorias se realiza utilizando números aleatorios ξ_i . La energía roto-vibracional de la diatómica es definida con base en los números cuánticos vibracional y rotacional (v, j) , siendo necesario hacer el muestreo aleatorio de la fase de vibración y de la orientación del momento angular rotacional. Seleccionando

tres números aleatorios, ξ_1, ξ_2 y ξ_3 , uniformemente distribuidos entre 0 y 1, es posible calcular el promedio de probabilidad de la reacción para el estado (E_{tr}, v, j) , de acuerdo con la ecuación (3.18). Por tanto, los parámetros de colisión se determinan como [13–20],

$$b = \xi_1^{1/2} b_{\max} \quad (3.22)$$

$$\theta = \arccos(1 - 2\xi_2) \quad (3.23)$$

$$\phi = 2\pi\xi_3 \quad (3.24)$$

correspondiendo, de esta forma, a una selección aleatoria en los respectivos límites de integración de la ecuación (3.16), siendo 0 y 1 los límites de integración inferior y superior respectivamente. Las trayectorias comienzan con un valor ρ de la distancia entre el centro de masa de la diatómica BC y el átomo A durante la colisión (ver la figura 3.2).

3.5.2. Energía rotacional y vibracional de la molécula diatómica

La energía clásica de una molécula diatómica se puede expresar como la suma de las contribuciones de la energía cinética y de los potenciales interatómico y centrífugo,

$$E_{v,j} = \frac{P_R^2}{2\mu} + V(R) + \frac{J^2}{2\mu R^2} \quad (3.25)$$

con P_R el momento relativo de la diatómica, $J^2 = (j + 1)$ es el cuadrado del momento angular J de la diatómica. La energía roto-vibracional $E_{v,j}$ de las moléculas diatómicas se puede introducir de forma casi exacta, utilizando las energías obtenidas con un cálculo cuántico. Una alternativa a este tipo de cálculo, es considerar una expansión perturbacional de energía roto-vibracional de la diatómica. Esta expansión tomada hasta el segundo orden, corresponde al modelo del rotor rígido para osciladores armónico o de Morse, por lo que

se puede expresar como:

$$E_{v,j} = \nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e j(j+1) - \nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) j(j+1) - C_e j^2(j+1)^2 \quad (3.26)$$

El significado de las constantes espectroscópicas de la ecuación (3.26), de los cuales depende esta expresión se pueden encontrar en la Ref. [198]. El muestreo del espacio de fase de la diatómica se puede realizar basando en la distancia internuclear o en la fase de vibración. En el primer caso, la distancia internuclear es escogida de forma aleatoria de acuerdo con la función de distribución $G^{vj}(R)$ y por el momento P_R obtenido a partir de la ecuación (3.25). Para el potencial de Morse, los valores de R pueden ser obtenidos, utilizando una fórmula analítica semiclásica aproximada [197].

Se pueden utilizar los valores aproximados de R , como R_- y R_+ escogidos aleatoriamente [13], lo cual es razonable para moléculas con un periodo de vibración τ^{vj} muy corto [18]. De acuerdo con la figura 3.2, la molécula diatómica BC está orientada según el eje z , antes de ser girada aleatoriamente. El muestreo de las trayectorias clásicas que definen la orientación del vector momento angular se elige aleatoriamente a través de las siguientes expresiones [196, 199].

$$J_x = J \sin(2\pi \xi_i) \quad (3.27)$$

$$J_y = J \cos(2\pi \xi_i) \quad (3.28)$$

$$J_z = 0 \quad (3.29)$$

3.5.3. Análisis de resultados obtenidos con el método QCT

En el análisis de los resultados obtenidos con el método QCT, el final de cada trayectoria se produce cuando entra en una región del espacio de fases identificada como

reactivos o productos [19], que se denominan canales de reacción. En la práctica, el final de las trayectorias se determinan testando las distancias internucleares hasta que la trayectoria entre en la región del espacio de fases de los productos. El algoritmo que se utiliza para este test debe ser muy eficiente y lo menos equívoco posible [122]. En esta Tesis, se usa el método desarrollado por Varandas y colaboradores [200].

En el final de cada trayectoria, también es necesario verificar si los productos se formaron como estado enlazados o completamente disociados. En el primer caso basta verificar si la energía interna de los productos es inferior a su energía de disociación. En el otro casos es necesario verificar si los productos tienen energías inferiores a la energía de la barrera centrífuga [19, 201].

Cuando se finaliza una trayectoria, la energía interna de cada fragmento se calcula como la suma de sus energías cinética y potencial. La energía rotacional de cada fragmento se puede calcular a través del valor promedio obtenido durante n pasos de integración de la trayectoria [196].

$$\langle E_r \rangle = \int_0^\tau E_r(\tau) d\tau / \tau \approx \sum_{i=1}^n E_r(n) / n \quad (3.30)$$

La energía vibracional de cada fragmento se calcula por la diferencia entre su energía interna total y la energía rotacional, mediante la siguiente ecuación:

$$E_v = E - \langle E_r \rangle \quad (3.31)$$

Del análisis de todas las trayectorias simuladas se pueden calcular magnitudes que tienen carácter probabilista como la sección eficaz total, la probabilidad de reacción y la distribución roto-vibracional de los productos.

Se pueden obtener, a partir de las trayectorias cuasi-clásicas otras propiedades importantes como la distribución de la energía interna total y los ángulos de colisión. Teniendo

en cuenta la posibilidad de isomerización y la existencia de átomos iguales, para un sistema de tres átomos, obtenemos cuatro canales de reacción.

Capítulo 4

Superficie de energía potencial DMBE para $\text{ClO}_2(1^2A'')$ en el estado fundamental

La importancia de las especies ClOO y OClO en la destrucción de ozono ha sido estudiado en una cantidad significativa de trabajos teóricos [202–205] y experimentales [207–212]. Peterson y Werner [213, 214] realizaron un amplio estudio *ab initio* del sistema molecular ClO_2 , combinando el método IC-MRCI, que permite el uso de los espacios de referencia mucho más grandes que cualquier método MRCI [215, 216], con el método CASSCF [217, 218] y utilizando un conjunto de funciones de base de Dunning cc-pVQZ [219], se han construido SEPs de varios estados electrónicos fundamentales y excitados con geometrías C_{2v} y C_s [213, 214].

También se han obtenido momento dipolar eléctrico de la especie OClO , con buena concordancia con el trabajo experimental [220]. Gole y Vaida [221, 222] analizaron los productos $\text{Cl} + \text{O}_2$ de la reacción fotoquímica $\text{OClO} + h\nu \rightarrow \text{ClOO} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$ y concluyeron que sus resultados espectroscópicos son compatibles con el trabajo experimental desarrollado por Davis y Lee [223] sobre misma reacción, usando métodos multiconfiguracionales [213].

Otros estudios se han desarrollado para investigar aspectos distintos de la especie

OCIO. Peterson [224], basándose en una metodología de cálculos *ab initio* similar a la utilizada en trabajos anteriores [213, 214], construyó SEPs de los estados electrónicos fundamental ²B₁ y primer excitado ²A₂, cuyos resultados de las frecuencias de vibración y de las constantes espectroscópicas concuerdan con los datos experimentales [225, 226].

Estados excitados más altos de la especie OCIO, han sido estudiados por Grein [202] a nivel MRCI, usando un conjunto de funciones de base TZVPP [227], obteniéndose resultados de energías compatibles con estudios experimentales [228–230]. Por lo que se refiere al sistema molecular ClO₂, ha recibida atención las propiedades del estado electrónico fundamental de las especies ClOO y OCIO obtenidas a nivel CCSD(T) [231, 232], DFT [203, 204, 233] y métodos multiconfiguracionales [205, 213, 234, 235].

4.1. Ajuste de la SEP DMBE del sistema ClO₂(1²A'')

Debido a la relevancia de las especies OCIO y ClOO en la química de la atmósfera y la importancia de los métodos multiconfiguracionales [205, 213, 234, 235] utilizados en sistemas que incluyen átomos del grupo de los halógenos y el oxígeno, hemos decidido construir una superficie de ajuste global para el sistema ClO₂. En este trabajo, se muestra por primera vez una SEP global [206] para el sistema molecular ClO₂(1²A'') en el estado electrónico doblete fundamental, utilizando el método DMBE [6–9].

Se empleó la misma metodología para los fragmentos diatómicos y triatómicos, además de un término electrostático de tres cuerpos que considera las interacciones de largo alcance para todos los pares de interacción átomo-diátomo. Los cálculos computacionales se realizaron a nivel MRCI+Q [215], usando una función de onda CASSCF [217] como referencia para los dos conjuntos de funciones de bases de Dunning [219] cc-pVDZ y cc-pVTZ. Aproximadamente una malla de 3200 puntos *ab initio* se calcularon para localizar la SEP en

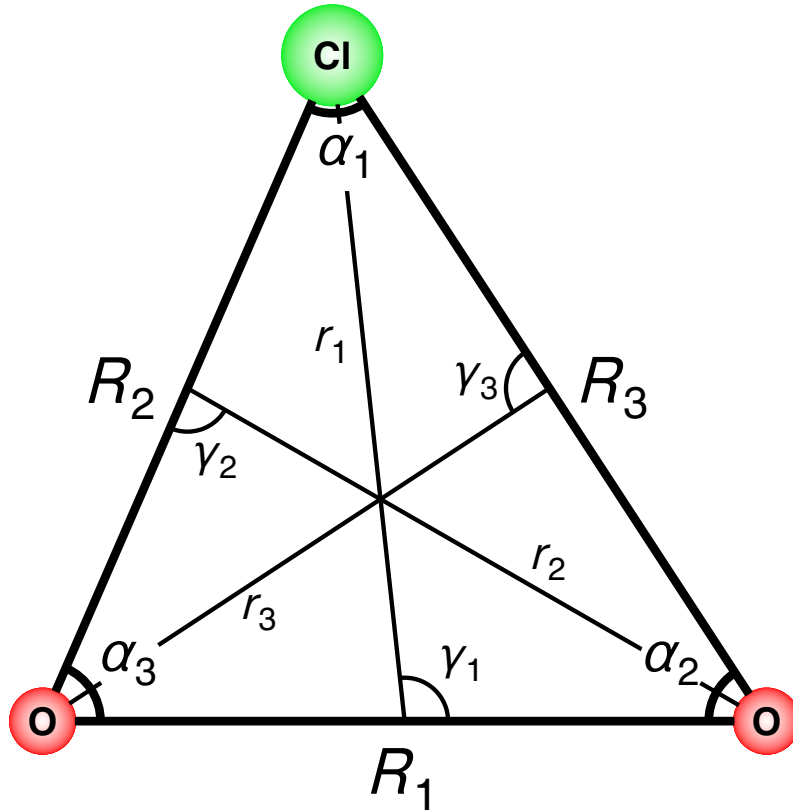


Figura 4.1: Coordenadas utilizadas en el ajuste de la SEP DMBE [206] del sistema molecular $\text{ClO}_2(1^2A'')$.

la región definida por $1.8 \leq R_1/a_0 \leq 8.0$, $0.5 \leq r_1/a_0 \leq 10.0$ y $0.0 \leq \gamma_1/\text{deg} \leq 90$ para las interacciones $\text{Cl} - \text{O}_2$ y por $1.8 \leq R_2/a_0 \leq 8.0$, $0.5 \leq r_2/a_0 \leq 10.0$ y $0.0 \leq \gamma_2/\text{deg} \leq 180$, para las interacciones $\text{O} - \text{ClO}$, r , R y γ son las correspondientes coordenadas de Jacobi utilizadas en este trabajo y que se definen en la figura 4.1.

4.2. Extrapolación de los puntos *ab initio*

El conjunto de puntos *ab initio* necesarios para construir el potencial diatómico O_2 se realizaron para el cálculo del canal $\text{Cl} - \text{O}_2$ con las coordenadas r_1 y γ_1 fijos a $10.0 a_0$ y 90 deg respectivamente, variando la coordenada R_1 entre $1.8 \leq R_1/a_0 \leq 8.0$. De la

misma forma, para obtener el conjunto de los puntos *ab initio* de ClO se mantuvieron fijas las coordenadas r_2 y γ_2 a $10.0 a_0$ y 90° en el cálculo del canal O – ClO, variando la distancia R_2 entre $1.8 \leq R_1/a_0 \leq 8.0$. Las energías *ab initio* extrapoladas a nivel MRCI+Q/cc-pVXZ (con $X = D, T$) para el conjunto de base $(m + 1)$ -th, se calcularon usando el procedimiento CS de Varandas y Piecuch [236, 237]. En su fórmula más simple, la energía de correlación escalada se obtiene como:

$$E_{m+1}(\mathbf{R}) = E_{m+1}^{\text{ref}}(\mathbf{R}) + \chi_{m+1,m}(\mathbf{R}) \Delta E_m(\mathbf{R}) \quad (4.1)$$

donde $E_{m+1}^{\text{ref}}(\mathbf{R})$ es la energía de referencia de la función de onda con el conjunto de base $(m + 1)$ -th,

$$\Delta E_m(\mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) - E_m^{\text{ref}}(\mathbf{R}) \quad (4.2)$$

\mathbf{R} es el vector tridimensional de las coordenadas espaciales nucleares que definen la SEP, y

$$\chi_{m+1,m}(\mathbf{R}) = 1 + \frac{S(\mathbf{R})_{m,m-1} - 1}{S(\mathbf{R}_e)_{m,m-1} - 1} \left[S(\mathbf{R}_e)_{m,m+1} - 1 \right] \quad (4.3)$$

con $S(\mathbf{R})_{m,m-1} = \Delta E_m(\mathbf{R})/\Delta E_{m-1}(\mathbf{R})$. La geometría de referencia \mathbf{R}_e puede ser la geometría de equilibrio o cualquier otro punto de la SEP. Así, la SEP MRCI+Q se extrapola de las SEPs $E_m(\mathbf{R})$ y $E_{m-1}(\mathbf{R})$, las energías de referencia $E_{m+1}^{\text{ref}}(\mathbf{R})$, $E_m^{\text{ref}}(\mathbf{R})$, y $E_{m-1}^{\text{ref}}(\mathbf{R})$ y una sola energía de correlación $E_{m+1}(\mathbf{R}_e)$ calculada en la geometría de referencia \mathbf{R}_e . Por tanto, la ecuación (4.1) es la expresión más simple que se puede proponer para extrapolar la energía de correlación escalada o parte de ella desde el conjunto de base m hasta $m + 1$.

El esquema de extrapolación a la base completa (CBS) propuesto es analítico, resultando en una SEP ClO₂ [206] muy suave que será utilizada en los cálculos de la dinámica reactiva y no reactiva durante el desarrollo de la presente Tesis. La utilización del método

CBS en el cálculo de las SPEs, es fundamental para poder alcanzar una mayor exactitud en la energía del potencial obtenido, en comparación con las energías calculadas, usando las funciones de bases de Dunning cc-pVDZ y cc-pVTZ [219]. En el cálculo de extrapolación CBS desarrollado en este trabajo, se utilizan los valores de las energías *ab initio* calculadas a nivel CAS/cc-pVDZ/TZ y MRCI+Q/cc-pVDZ/TZ de los fragmentos diatómicos ClO y O₂ y de los canales de disociación Cl – O₂ y O – ClO que describe el sistema triatómico ClO₂. Este cálculo se realiza para obtener la energía de correlación dinámica a través de las siguientes fórmulas:

$$E_{dc/DZ} = E_{\text{MRCI+Q}/DZ} - E_{\text{CAS}/DZ}. \quad (4.4)$$

$$E_{dc/TZ} = E_{\text{MRCI+Q}/TZ} - E_{\text{CAS}/TZ}. \quad (4.5)$$

Con los valores de las energías de correlación dinámica $E_{dc/DZ}$ y $E_{dc/TZ}$ generados anteriormente, se usa la fórmula $E_X^{\text{ref}} = E_{\infty}^{\text{ref}} + AX^{-5.34}$ de Karton y Martin [238] para obtener las energías extrapoladas a la base completa a nivel CAS. Además con el método USTE [239] se obtendrán las energías extrapoladas a la base completa a nivel MRCI+Q,

$$E_X^{\text{cor}} = E_{\infty}^{\text{cor}} + \frac{A_3}{(X + \alpha)^3} + \frac{A_5}{(X + \alpha)^5} \quad (4.6)$$

donde

$$A_5 = A_5(0) + cA_3^n \quad (4.7)$$

En el cálculo de extrapolación de los fragmentos diatómicos y triatómicos, fueron usados los siguientes parámetros universales para el método MRCI+Q [239]: $A_5=0.003768530$, $\alpha=-0.375$, $c=1.1787845$ y $n=25359186$. El método USTE proporciona buenos resultados teóricos [237, 239, 240], que pueden permitir una comparación más realista con los valores experimentales. De acuerdo con el método DMBE, la SEP del sistema molecular ClO₂

asume la forma

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^3 V_i^{(2)}(R_i) + V_{\text{EHF}}^{(3)}(\mathbf{R}) + V_{\text{dc}}^{(3)}(\mathbf{R}) + V_{\text{elec}}^{(3)}(\mathbf{R}) \quad (4.8)$$

donde $V_i^{(2)}(R_i)$ representa el término energético de dos cuerpos, $V_{\text{EHF}}^{(3)}(\mathbf{R})$ es la energía Extended Hartree-Fock de tres cuerpos, $V_{\text{dc}}^{(3)}(\mathbf{R})$ es la energía de correlación dinámica de tres cuerpos y $V_{\text{elec}}^{(3)}(\mathbf{R})$ es la energía electrostática de tres cuerpos.

Las curvas de los potenciales diatómicos se ajustaron usando el modelo de interacciones de dos cuerpos indicando el comportamiento del límite asintótico correcto para el átomo unido [136](EHFACE2U). Los parámetros disponibles se determinaron ajustando los datos experimentales y *ab initio*. Por tanto, el potencial presenta la forma general [8, 136]

$$V^{(2)}(R) = V_{\text{EHF}}^{(2)}(R) + V_{\text{dc}}^{(2)}(R) \quad (4.9)$$

donde EHF se refiere a la energía tipo Extended Hartree-Fock y dc la energía de correlación dinámica. Usualmente este último es modelado como [241]:

$$V_{\text{dc}}^{(2)}(R) = - \sum_{n=6,8,10} \chi_n(R) C_n R^{-n} \quad (4.10)$$

donde los valores de los coeficientes de dispersión C_n son de la referencia [242] para O₂ y de la referencia [243] para ClO. La función "*damping*" viene dada por la expresión,

$$\chi_n(R) = \left[1 - \exp \left(-A_n \frac{R}{\rho} - B_n \frac{R^2}{\rho^2} \right) \right]^n \quad (4.11)$$

En la ecuación (4.11), A_n y B_n son las funciones auxiliares que se determinan por

$$A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1} \quad (4.12)$$

$$B_n = \beta_0 \exp(-\beta_1 n) \quad (4.13)$$

donde α_0 , β_0 , α_1 y β_1 son parámetros universales adimensionales para todas las interacciones isotrópicas [7, 244]: $\alpha_0 = 16.36606$, $\alpha_1 = 0.70172$, $\beta_0 = 17.19338$, y $\beta_1 = 0.09574$. El parámetro de "scaling" ρ se define como

$$\rho = 5.5 + 1.25R_0 \quad (4.14)$$

donde $R_0 = 2(\langle r_A^2 \rangle^{1/2} + \langle r_B^2 \rangle^{1/2})$ es el parámetro de Le Roy [245] y $\langle r_X^2 \rangle$ es el valor del radio al cuadrado para los electrones del átomo X (donde X=A,B). Finalmente la parte exponencial de la energía tipo EHF asume la forma general

$$V_{\text{EHF}}^{(2)}(R) = -\frac{D}{R} \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i r^i \right) \exp(-\gamma r) \quad (4.15)$$

donde

$$\gamma = \gamma_0 [1 + \gamma_1 \tanh(\gamma_2 r)] \quad (4.16)$$

En la ecuación (4.16) $r = R - R_e$ es el desplazamiento de la geometría de equilibrio de la diatómica y D y $a_i (i = 1, \dots, n)$ son parámetros de ajuste de los respectivos cálculos asintóticos de las diatómicas ClO y O₂. La figura 4.2 muestra las curvas asintóticas del ajuste final de estas diatómicas y la tabla 4.1 resume sus respectivos valores numéricos.

La energía de correlación dinámica de tres cuerpos se puede calcular a partir de los coeficientes de dispersión para los diferentes canales de disociación átomo-diátomo. La expresión analítica para esta energía se expresa como

$$V_{\text{dc}}^{(3)}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^3 \sum_n f_i(\mathbf{R}) \chi_n(r_i) C_n^{(i)}(R_i, \theta_i) r_i^{-n} \quad (4.17)$$

donde los i representan el canal I-JK asociado a separación del centro de masa, r_i ; R_i es la distancia de enlace J-K y $\cos \theta_i = \vec{r}_i \vec{R}_i / |\vec{r}_i \vec{R}_i|$. La función $f_i(\mathbf{R})$ es la función "switching", cuyo valor debe ser +1 en $R_i = R_i^e$ y $r_i \rightarrow \infty$, y 0 cuando $R_i \rightarrow \infty$. Para dicha función

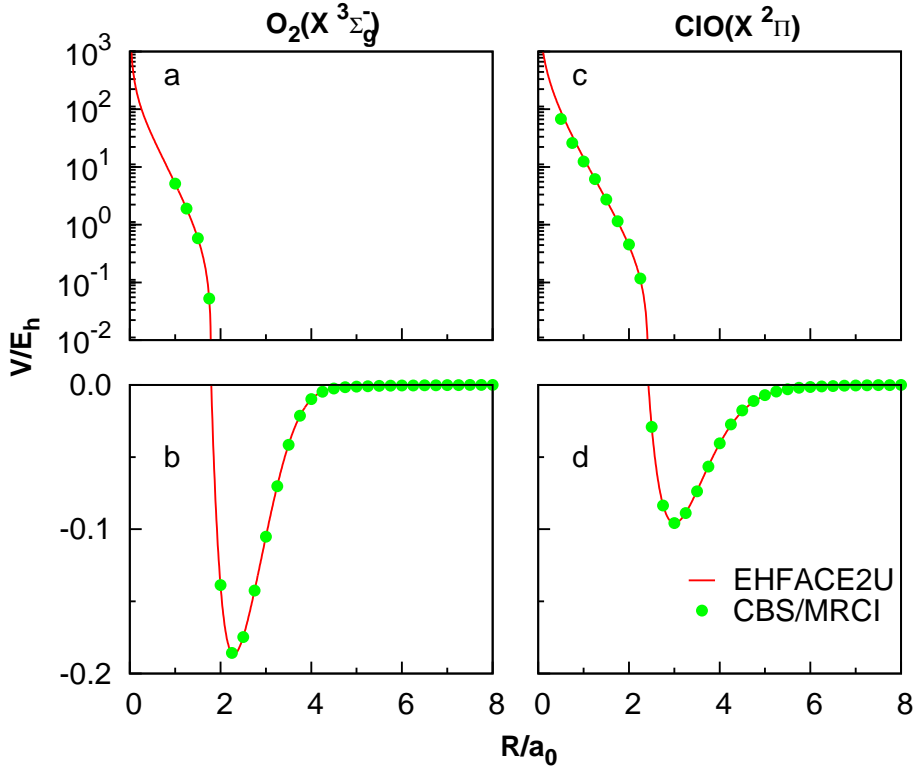


Figura 4.2: Curvas de energía potencial EHFACE2U para $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ y $\text{ClO}(X^2\Pi)$ y cálculos *ab initio* ajustados a CBS(D,T)/MRCI/cc-pVDZ y cc-pVTZ. La clave está en el panel d.

Varandas [144, 145] propuso la siguiente expresión:

$$f_i = \frac{1}{2} \{1 - \tanh[\xi(\eta s_i - s_j - s_k)]\} \quad (4.18)$$

donde $s_i = R_i - R_i^e$ (se aplican a las expresiones correspondientes para s_j , s_k , f_j y f_k), η y ξ son constantes escogidas con el fin de garantizar el comportamiento asintótico adecuado. En este trabajo se eligieron $\xi = 1.0$ y $\eta = 5.0 \text{ a}_0^{-1}$, además $\chi_n(r_i)$ es la función "damping" señalada anteriormente en la ecuación (4.11) y ρ escogido como el promedio de los respectivos parámetros de Le Roy [245]. Por tanto, en la ecuación (4.17) las funciones $C_n^{(i)}(R_i, \theta_i)$ son los coeficientes de dispersión de los canales de disociación átomo-diátomo

Tabla 4.1: Parámetros de las curvas de energía potencial de dos cuerpos

	$O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$ClO(X^2\Pi)$
$R_e(a_0)$	2.28	3.0
$D(E_h)$	0.37288	0.22782
$a_1(a_0^{-1})$	1.91928	2.44709
$a_2(a_0^{-2})$	0.65701	1.29177
$a_3(a_0^{-3})$	2.856	0.79280
$\gamma_0(a_0^{-1})$	1.33761	1.89813
$\gamma_1(a_0^{-1})$	3.34721	2.25889
$\gamma_2(a_0^{-1})$	0.27632	0.08651
$R_0(a_0)$	5.6616	6.8402
$C_6/(E_h a_0^{-6})$	15.40 ^{a)}	38.67 ^{b)}
$C_8/(E_h a_0^{-8})$	235.22 ^{a)}	747.10 ^{b)}
$C_{10}/(E_h a_0^{-10})$	4066.24 ^{a)}	18908.15 ^{b)}

a) From Ref. [242].

b) From Ref. [243].

que puede escribirse de la forma

$$C_n^{(i)}(R_i, \theta_i) = \sum_L C_n^L(R_i) P_L(\cos \theta_i) \quad (4.19)$$

donde $P_L(\cos \theta_i)$ denota el término L -th en la expansión del polinomio de Legendre. En el sumatorio de la ecuación (4.19) solamente se consideran los componentes $L = 0, 2$ y 4 , con la dependencia internuclear involucrada se calculan, usando las polarizabilidades dipolares calculadas en el presente trabajo a nivel MRCI/cc-pVQZ unido a la aproximación generalizada de Slater-Kirkwood [246]. Los coeficientes de dispersión átomo-diátomo se ajustaron mediante la siguiente expresión:

$$C_n^{A-BC}(R) = C_n^{AB} + C_n^{AC} + D_M \left(1 + \sum_{i=1}^3 a_i r^i \right) \exp \left(-a_1 r - \sum_{i=2}^3 b_i r^i \right) \quad (4.20)$$

donde $r = R - R_M$ es el desplazamiento relativo a la posición del máximo. Los parámetros que resultaron del ajuste se muestran en la table 4.2, mientras que la dependencia internuclear de los coeficientes de dispersión se representa en la figura 4.3. Así como se señala en la referencia [144], el uso de la ecuación (4.17) produce una sobre-estimación

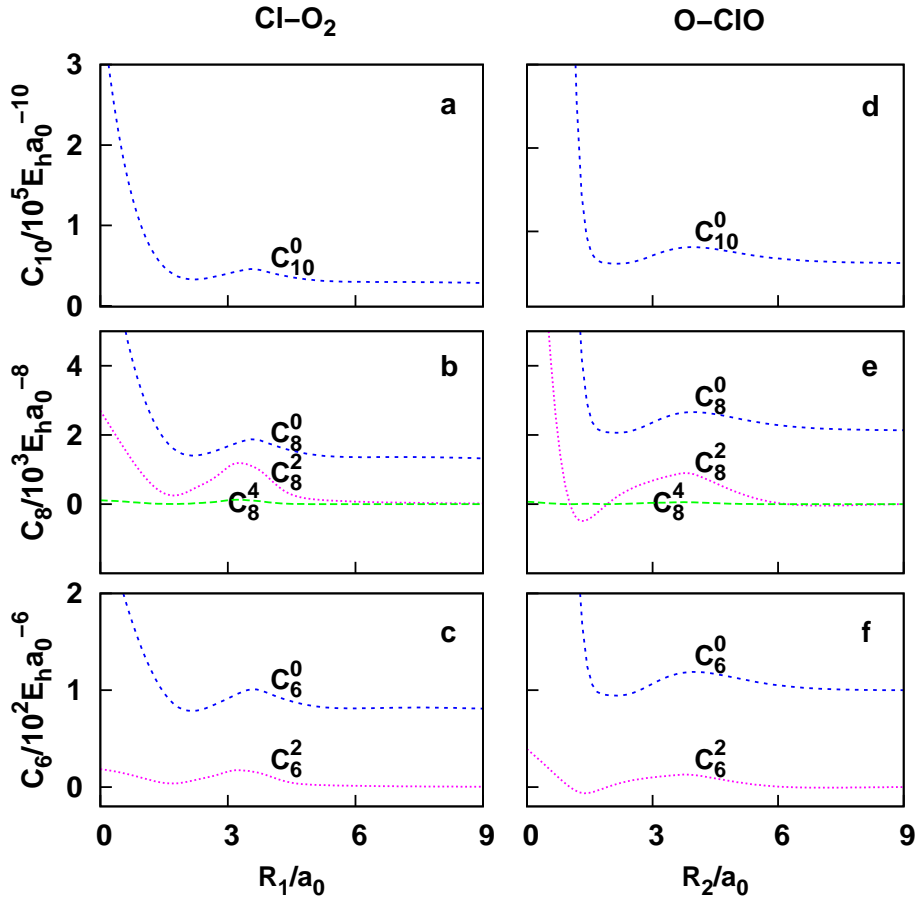


Figura 4.3: Coeficientes de dispersión de los canales de disociación átomo-diátomo del sistema ClO_2 en función de la distancia de separación átomo-diátomo.

de la energía de correlación dinámica en los canales de disociación átomo-diátomo. Para corregir este comportamiento se multiplicaron la energía de correlación dinámica de dos cuerpos por la función $f_i(\mathbf{R})$ y también para los correspondientes canales j y k . Esto confirma [144] que la única contribución de dos cuerpos en el i -th canal es el de JK. El término potencial de energía electrostática del sistema molecular ClO_2 tiene su origen en la interacción del momento cuadrupolar del átomo de oxígeno con los momentos dipolar y cuadrupolar de la especie ClO y de la interacción del momento cuadrupolar del átomo de cloro con el momento cuadrupolar de la especie O_2 . De forma similar a la ecuación (4.17),

Tabla 4.2: Valores numéricos, en unidades atómicas de los parámetros de la ecuación (4.20)

	$C_6^0(R)$	$C_6^2(R)$	$C_8^0(R)$	$C_8^2(R)$	$C_8^4(R)$	$C_{10}^0(R)$
Cl – O ₂						
$R_M(a_0)$	3.600	3.2413	3.5830	3.2634	3.2160	3.5725
$D_M(E_h)$	101.1159	17.5016	1878.3501	1191.1442	129.1260	45720.1328
$a_1(a_0^{-1})$	1.36247475	1.19866305	1.25234783	1.22650815	1.69115168	1.17982007
$a_2(a_0^{-2})$	0.46790825	0.39489092	0.42930969	0.40008804	0.90531324	0.37970240
$a_3(a_0^{-3})$	3.248×10^{-5}	-1.8353×10^{-3}	3.7966×10^{-3}	-7.6684×10^{-3}	0.01438659	-4.7387×10^{-3}
$b_2(a_0^{-2})$	0.41537660	0.52088304	0.32308184	0.55911294	1.15737628	0.27539940
$b_3(a_0^{-3})$	4.08×10^{-2}	3.91×10^{-2}	3.41×10^{-2}	6.78×10^{-2}	0.25045127	3.48×10^{-2}
O – ClO						
$R_M(a_0)$	4.000	3.7954	3.9707	3.7956	3.7863	3.9492
$D_M(E_h)$	118.8870	12.9316	2663.3808	901.3798	56.5747	81258.9295
$a_1(a_0^{-1})$	1.29474724	1.06932476	1.19014550	1.20944055	1.02064366	1.03818961
$a_2(a_0^{-2})$	0.26454128	1.24829673	0.24489658	0.45372387	0.35716277	0.14679120
$a_3(a_0^{-3})$	-3.94×10^{-2}	0.53693123	-2.45×10^{-2}	5.29×10^{-2}	4.12759363	-3.62431434
$b_2(a_0^{-2})$	7.49×10^{-3}	0.94039970	-0.11394880	0.13792835	0.86895371	-0.21056690
$b_3(a_0^{-3})$	5.54×10^{-9}	9.99×10^{-8}	3.79×10^{-3}	6.41×10^{-2}	0.23910851	1.40×10^{-2}

la energía electrostática de la molécula ClO₂ puede ser aproximada por la expresión,

$$V_{\text{elec}}^{(3)}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^3 f_i(\mathbf{R}) [C_4(R_i, r_i) \mathcal{A}_{\text{DQ}}(\theta_{a,i}, \gamma_i, \phi_{ab,i}) r_i^{-4} + C_5(R_i, r_i) \mathcal{A}_{\text{QQ}}(\theta_{a,i}, \gamma_i, \phi_{ab,i}) r_i^{-5}] \quad (4.21)$$

donde i , $f_i(\mathbf{R})$, R_i , r_i , and γ_i tienen el mismo significado que en la ecuación (4.17), $\theta_{a,i}$ es el ángulo que define la orientación del cuadrupolo atómico y $\phi_{ab,i}$ es el correspondiente ángulo diedro. Los coeficientes $C_4(R_i, r_i)$ y $C_5(R_i, r_i)$ para el i -th canal A – BC, están dadas por

$$\begin{aligned} C_4(R_i, r_i) &= \frac{3}{2} Q_A D_{\text{BC}}(R_i) \chi_4(r_i) \\ C_5(R_i, r_i) &= \frac{3}{2} Q_A Q_{\text{BC}}(R_i) \chi_5(r_i) \end{aligned} \quad (4.22)$$

donde $\chi_4(r_i)$ y $\chi_5(r_i)$ son las funciones "damping" del tipo a la función ilustrada en ecuación (4.11). $D_{\text{BC}}(R_i)$ es el momento dipolar eléctrico de la diatómica, $Q_{\text{BC}}(R_i)$ es

el correspondiente momento cuadrupolar eléctrico de la diatómica y Q_A es el momento cuadrupolar del átomo A. Los cálculos *ab initio* para estas propiedades se realizaron a nivel MRCI/cc-pVQZ, obteniéndose los siguientes resultados para los átomos de cloro y oxígeno: $Q_{\text{Cl}(2P)} = 1.55628 ea_0^2$ y $Q_{\text{O}(3P)} = -0.92008 ea_0^2$. También se verifica que el término dipolar-cuadripolar $C_4(R_i, r_i)$ para Cl – O₂ no aparece de la expansión $V_{\text{elec}}^{(3)}(\mathbf{R})$ en la ecuación (4.21) porque O₂ no tiene momento dipolar. Las variaciones angulares de \mathcal{A}_{DQ} y \mathcal{A}_{QQ} se definen por [247]

$$\mathcal{A}_{\text{DQ}}(\theta_a, \gamma, \phi_{ab}) = \cos \gamma (3 \cos^2 \theta_a - 1) + 2 \sin \theta_a \sin \gamma \cos \theta_a \cos \gamma \cos \phi_{ab} \quad (4.23)$$

y

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\text{QQ}}(\theta_a, \gamma, \phi_{ab}) = & 1 - 5 \cos^2 \theta_a - 5 \cos^2 \gamma + 17 \cos^2 \theta_a \cos^2 \gamma + 2 \sin^2 \theta_a \sin^2 \gamma \cos^2 \phi_{ab} + \\ & 16 \sin \theta_a \sin \gamma \cos \theta_a \cos \gamma \cos \phi_{ab} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Para eliminar el ángulo θ_a en las ecuaciones (4.23) y (4.24) usamos el modelo COQ [248–251], obteniéndose [252]

$$\begin{aligned} \theta_a = & \mp \arctan \{ 2 \sin \gamma (8C_5 \cos \gamma + C_4 R) / \\ & \{ [256C_5^2 \sin^2 \gamma \cos^2 \gamma + 2C_4 C_5 R \cos \gamma (36 - 25 \sin^2 \gamma) + \\ & 361C_5^2 \sin^4 \gamma + 9C_4^2 R^2 + 144C_5^2]^{1/2} - (5C_4^2 R^2 + \\ & 456C_5^2 \sin^2 \gamma \mp 3C_4 R \cos \gamma \pm C_5 (19 \sin^2 \gamma - 12) + \delta) \} \} \end{aligned} \quad (4.25)$$

que se utiliza para sustituir θ_a en las ecuaciones (4.23) y (4.24). Un parámetro numérico $\delta = 10^{-10}$ se incluyó en esta expresión para evitar la división por cero, también se utilizó los valores de la geometría de equilibrio de las moléculas diatómicas.

Con el propósito de ajustar la variación de los momentos cuadrupolares de O₂ y ClO y del momento dipolar de ClO con la distancia internuclear en la ecuación (4.22), realizamos

Tabla 4.3: Valores numéricos de los parámetros de ajuste en las ecuaciones (4.26) y (4.27)

	$Q_{O_2}(R)$	$Q_{ClO}(R)$	$D_{ClO}(R)$
$Q_\infty/e \ a_0^2$	0.91900	2.04965	-
$M_6/e \ a_0^2$	1946.13	9413.93	-
R_{ref}/a_0	3.8117	9.45986	3.6927
$A/e \ a_0^2$	-0.09423	6.2E-12	-0.19400
a_1/a_0^{-1}	-0.19401	5.45192	0.97009
a_2/a_0^{-2}	2.8671	-2.61655	0.22251
a_3/a_0^{-3}	-0.34079	0.19927	7.7E-12
b_1/a_0^{-1}	1.37845	6.16798	2.55049
b_2/a_0^{-2}	0.89898	0.44084	0.27320
b_3/a_0^{-3}	0.15172	0.0	0.001

todos los cálculos a nivel MRCI/cc-pVQZ en función de las distancias internucleares de las distancias diatómicas. Los valores de los momentos cuadrupolares obtenidos se ajustaron a la forma [251]

$$Q(R) = A \left(1 + \sum_{i=1}^3 a_i r^i \right) \exp \left(- \sum_{i=1}^3 b_i r^i \right) + \frac{M_6}{R^6} \chi_8(R) + Q_\infty \quad (4.26)$$

donde $r = R - R_{\text{ref}}$ y R_{ref} es la distancia de referencia correspondiente a un máximo en la curva $Q(R)$, mientras que los valores del momento dipolar obtenidos se ajustaron a la forma [251]

$$D(R) = A \left(1 + \sum_{i=1}^3 a_i r^i \right) \exp \left(- \sum_{i=1}^3 b_i r^i \right) \quad (4.27)$$

donde $r = R - R_{\text{ref}}$ y R_{ref} es la distancia de referencia correspondiente a un máximo en la curva $D(R)$. Todos los parámetros de ajuste en las ecuaciones (4.26) y (4.27) se señalan en la tabla 4.3, mientras que las curvas de las funciones se representan en la figura 4.4.

Para obtener el término energético EHF de tres cuerpos ($V_{\text{EHF}}^{(3)}$), primero restamos de la CBS(D,T)/MRCI/cc-pVDZ/ TZ las energías de correlación dinámica de dos cuerpos, tres cuerpos y la contribución electrostática de tres cuerpos obtenidos anteriormente. Los datos que se obtienen se ajustan usando una forma de distribución de polinomios [253].

En el ajuste de la SEP de un sistema molecular, $V_{\text{EHF}}^{(3)}$ se expresa como el producto de un

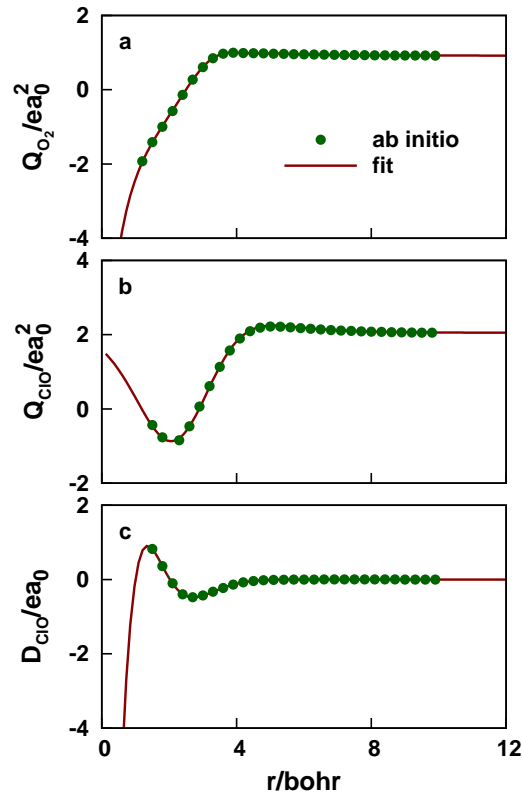


Figura 4.4: Momentos dipolar y cuadrupolar electrostáticos en función de la distancia interatómica. Los puntos representan los momentos electrostáticos de los cálculos *ab initio* a nivel MRCI/AVQZ. La línea continua en **a** y **b** representa el ajuste de la ecuación (4.26) para los momentos cuadrupolares de $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ y $\text{ClO}(X^2\Pi)$ respectivamente, y en **c** representa el ajuste de la ecuación (4.27) para el momento dipolar de $\text{ClO}(X^2\Pi)$.

polinomio por una función flexible (función "switching"). Esta función conecta suavemente y de forma continua los parámetros geométricos en los reactivos y los productos de una reacción química [144, 145]. Los polinomios que se usan en el ajuste de las SEPs tendrán más o menos parámetros, dependiendo del orden o grado utilizado. A continuación se describe $V_{\text{EHF}}^{(3)}$ a través de la siguiente expresión:

$$V_{\text{EHF}}^{(3)}(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^n P_{\alpha}(R_1, R_2, R_3) \prod_{i=1}^3 \{1 - \tanh[\gamma_{i,\alpha}(R_i - R_{i,\alpha}^{\text{ref}})]\} \quad (4.28)$$

donde $P_{\alpha}(R_1, R_2, R_3)$ es un polinomio de α^{th} orden. Para 6^{th} orden, se obtiene la siguiente

expresión:

$$\begin{aligned}
P_\alpha(R_1, R_2, R_3) = & c_1 + c_2 Q_1 + c_3 Q_3 + c_4 Q_1^2 + c_5 S_{2a}^2 + c_6 Q_1 Q_3 + c_7 S_{2b}^2 + c_8 Q_1^3 + \\
& c_9 Q_1 S_{2a}^2 + c_{10} S_3^3 + c_{11} Q_1^2 Q_3 + c_{12} Q_1 S_{2b}^2 + c_{13} Q_3 S_{2a}^2 + c_{14} Q_1^4 + \\
& c_{15} Q_1^2 S_{2a}^2 + c_{16} S_{2a}^4 + c_{17} Q_1 S_3^3 + c_{18} Q_1^3 Q_3 + c_{19} Q_1^2 S_{2b}^2 + \\
& c_{20} Q_1 Q_3 S_{2a}^2 + c_{21} Q_3 S_3^3 + c_{22} S_{2a}^2 S_{2b}^2 + c_{23} Q_1^5 + c_{24} Q_1^3 S_{2a}^2 + \\
& c_{25} Q_1 S_{2a}^4 + c_{26} Q_1^2 S_3^3 + c_{27} S_{2a}^2 S_3^3 + c_{28} Q_1^4 Q_3 + c_{29} Q_1^3 S_{2b}^2 + \\
& c_{30} Q_1^2 Q_3 S_{2a}^2 + c_{31} Q_1 Q_3 S_3^3 + c_{32} Q_1 S_{2a}^2 S_{2b}^2 + c_{33} Q_3 S_{2a}^4 + \\
& c_{34} S_{2b}^2 S_3^3 + c_{35} Q_1^6 + c_{36} Q_1^4 S_{2a}^2 + c_{37} Q_1^2 S_{2a}^4 + c_{38} Q_1^3 S_3^3 + \\
& c_{39} Q_1 S_{2a}^2 S_3^3 + c_{40} S_{2a}^6 + c_{41} S_3^6 + c_{42} Q_1^5 Q_3 + c_{43} Q_1^4 S_{2b}^2 + \\
& c_{44} Q_1^3 Q_3 S_{2a}^2 + c_{45} Q_1^2 Q_3 S_3^3 + c_{46} Q_1^2 S_{2a}^2 S_{2b}^2 + c_{47} Q_1 Q_3 S_{2a}^4 + \\
& c_{48} Q_1 S_{2b}^2 S_3^3 + c_{49} Q_3 S_{2a}^2 S_3^3 + c_{50} S_{2a}^4 S_{2b}^2
\end{aligned} \tag{4.29}$$

donde $S_{2a}^2 = Q_2^2 + Q_3^2$, $S_{2b}^2 = Q_2^2 - Q_3^2$, y $S_3^3 = Q_3^3 - 3Q_2^2 Q_3$, con Q_i ($i = 1 - n$) son coordenadas de simetría que se definen para el α -th orden del polinomio por

$$\begin{pmatrix} Q_{1,\alpha} \\ Q_{2,\alpha} \\ Q_{3,\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_1 - R_{1,\alpha}^{\text{ref}} \\ R_2 - R_{2,\alpha}^{\text{ref}} \\ R_3 - R_{3,\alpha}^{\text{ref}} \end{pmatrix} \tag{4.30}$$

Observe que en la ecuación (4.29) los coeficientes lineales $c_{i,\alpha}$ y las coordenadas de simetría $Q_{i,\alpha}$ se han omitidos para la simplificación del polinomio.

El ajuste de las SEPs no es una tarea trivial. El proceso es laborioso y muy complejo puesto que se realiza manualmente y sin hacer uso de ningún tipo de algoritmo. Uno de los motivos por lo que la función analítica es un proceso extremadamente difícil de construir, es debido a la complejidad de la forma funcional que exige que sean necesarios numerosos parámetros para describir adecuadamente el sistema reactivo, como consecuencia del ta-

Tabla 4.4: Resultados del ajuste final del sistema molecular $\text{ClO}_2(1^2A'')$

Energía ^{a,b)}	No. de puntos	desviación máxima ^{a)}	rmsd ^{a)}
10	271	0.329	0.121
20	489	2.068	0.412
30	575	2.855	0.611
40	757	2.855	0.605
50	850	4.612	0.704
60	993	4.612	0.804
70	1373	4.612	0.804
80	2044	4.612	0.758
90	2203	4.612	0.807
100	2293	6.122	0.864
200	3067	6.717	1.038
300	3114	6.717	1.060
400	3152	6.717	1.087
500	3214	6.717	1.113
1000	3223	6.717	1.121

^{a)} En kcal mol^{-1}

^{b)} Relativa al mínimo global.

maño del sistema molecular utilizado. Cabe mencionar que a la hora de realizar el ajuste se persigue una reproducción global y razonable de las propiedades del sistema molecular que posteriormente se puede utilizar en estudios dinámicos, espectroscópicos y en otros cálculos de la estructura electrónica. El ajuste final de un sistema molecular, consiste en reproducir la topología del camino de reacción de los puntos estacionarios obtenidos.

En definitiva, el ajuste es un proceso iterativo en el que todas sus etapas deben repetirse hasta que toda la información *ab initio* sea reproducida por la forma funcional, que es el momento en el que dispone de una SEP adecuada. Los resultados del ajuste final, obtenidos a partir de las ecuaciones (4.28) y (4.29) del sistema molecular $\text{ClO}_2(1^2A'')$ se muestran en la tabla 4.4.

4.3. Principales características de la SEP DMBE $\text{ClO}_2(1^2A'')$

Por lo que se refiere a las principales características de la SEP de la molécula $\text{ClO}_2(1^2A'')$, las figuras 4.5 y 4.6 representan el ajuste final y en las tablas 4.5 y 4.6 se muestran los

principales puntos estacionarios reproducidos con la SEP DMBE [206]. Los resultados de los cálculos DFT de Zhu y Lin [204] a nivel G2M(CC2)//PW91PW91/6-311+G(3df) y G2M(CC5)//PW91PW91/6-311+G(3df) se denominan con las siglas SEP ZL-I y SEP ZL-II en ambas tablas. El mínimo global de la tabla 4.5 se obtuvo, ajustando la SEP DMBE [206] hasta 80 kcal mol⁻¹. En esta región se ajustaron más de 2000 puntos, obteniéndose un valor de rmsd por debajo de la precisión química, cuyo valor es 0.758 kcal mol⁻¹ como se muestra en la tabla 4.4. Por encima de este valor se localizaron todos los demás puntos estacionarios relevantes, así como los dos canales de disociación átomo-diátomo Cl – O₂ y O – ClO. La estructura del mínimo global ClOO, se localiza a 120.8 kcal mol⁻¹ por debajo de la energía de atomización y a 3.7 kcal mol⁻¹ por debajo del canal de disociación Cl + O₂. Este último valor muestra una discrepancia de 0.99 kcal mol⁻¹ con respecto a los valores experimentales de Suma *et al.* [235].

El mínimo OCIO T-shaped (ver tabla 4.6) se encuentra a 8.1 kcal mol⁻¹ por encima del mínimo ClOO. La misma tendencia se ha encontrado en los mínimos de los potenciales SEP ZL-I y SEP ZL-II, con la estructura OCIO a 2.4 kcal mol⁻¹ por encima del mínimo global ClOO con el potencial SEP ZL-I y 0.8 kcal mol⁻¹ con el potencial SEP ZL-II. Karton [232] publica que la estructura más estable de la especie OCIO está a 0.45 kcal mol⁻¹ a nivel [CCSD(T)/PV(Q+d)Z]. El orden energético obtenido con la SEP DMBE [206] se mantiene cuando se añaden las correcciones de la energía de punto zero (ZPE) calculadas a partir de las frecuencias señaladas en las tablas 4.5 y 4.6. Zhu y Lin [204] obtuvieron dos estados de transición TS1 y TS2 de primera orden, relacionados con las estructuras ClOO y OCIO. El TS1 se encuentra a 65.7 kcal mol⁻¹ por encima del mínimo global y funciona como una barrera en la transición ClOO ⇌ OCIO. Sin embargo, el TS2 se encuentra a 63.9 kcal mol⁻¹ por encima del mínimo global y que corresponde una barrera para la

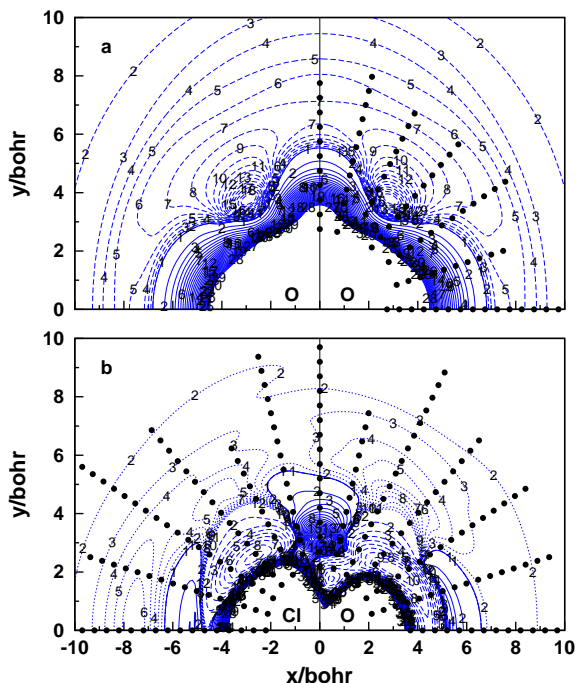


Figura 4.5: Diagramas de contornos de las SEPs DMBE [206] para las interacciones $\text{Cl} - \text{O}_2$ y $\text{O} - \text{ClO}$. Los puntos negros indican los puntos *ab initio* utilizados en el ajuste para ambas interacciones.

isomerización $\text{OCIO}' \rightleftharpoons \text{O}'\text{ClO}$. Además de la altura significativa de las dos barreras de los TS1 y TS2, ambos se encuentran por encima de la energía de disociación $\text{O} + \text{ClO}$ a $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. En nuestro cálculo de ajuste de la SEP DMBE [206] no se encontraron las estructuras correspondientes a los TS1 y TS2 obtenidos por Zhu y Lin [204].

Como se muestran en las tablas 4.5 y 4.6, todos los puntos estacionarios encontrados se encuentran por debajo de la disociación $\text{O} + \text{ClO}$ y se producen cerca del canal de disociación $\text{O} - \text{ClO}$. Esto sugiere que con el potencial DMBE las especies ClOO y OCIO así como los isómeros OCIO' y $\text{O}'\text{ClO}$ solo se pueden conectar a través del canal de disociación $\text{O} + \text{ClO}$.

En la figura 4.5 se muestra la representación (\mathbf{x}, \mathbf{y}) de los diagramas de contornos

Tabla 4.5: Puntos estacionarios del sistema ClO₂. Distancias en bohr, ángulos en grados, frecuencias en cm⁻¹, y energías en kcal mol⁻¹.

R_1	R_2	α_3	$\omega_s, \omega_b, \omega_a$	Energía ^{a)}	Energía ^{b)}	Energía ^{c)}	Energía ^{d)}	Nivel de teoría
Cl + O ₂ disociación átomo-diátomo ^{e)}								
2.2800 ∞				-117.1	-57.2	0	3.7	SEP DMBE
2.2819 ∞				-117.1± 0.05 ^{f)}				Expt. [254]
C_s mínimo global (ClOO)								
2.3017	3.7624	116.6	1417, 516, 297		-60.4		0.0	SEP ZL-I
2.3168	3.8266	116.9	1379, 494, 279		-59.9		0.0	SEP ZL-II
2.2828	3.8399	115.37		-121.88			0.45	Ref. 232 ^{g)}
2.2771	3.9854	115.5	1498, 422, 203			-4.26		Ref. 234 ^{h)}
2.2936	4.1510	114.8	1513, 381, 198	-120.8	-60.9	-3.7	0.0	SEP DMBE
2.2809	3.9382	115.4				-4.69± 0.1		Expt. [234, 235]
2.3244	3.4582	110.0	1443, 408, 192	-122.7± 0.8 ^{f)}				Expt. [254]
TS1								
3.4770	3.0103	67.1			5.3		65.7	SEP ZL-I
3.4770	3.0103	67.1			3.4		63.3	SEP ZL-II
ClOO mínimo linear (LRM1)								
6.0209	2.9990	180	33,13,833	-60.2	-0.3	56.9	60.6	SEP DMBE
C_s estado de transición (LRTS1)								
6.7954	3.0018	66.0	829,48,55 <i>i</i>	-60.2	-0.3	56.9	60.6	SEP DMBE
C_s estado de transición (LRTS2)								
7.1490	2.9902	38.0	48 <i>i</i> ,93,853	-60.8	-0.9	56.3	60.0	SEP DMBE
C_s mínimo (LRM2)								
7.2388	2.9925	37.8	48,89,852	-60.8	-0.9	56.3	60.0	SEP DMBE

a) Referido a la atomización; *b)* Referido al límite asintótico O – ClO; *c)* Referido al límite asintótico Cl – O₂; *d)* Referido al mínimo global. *e)* No incluye la energía de punto cero (ZPE); *f)* Calculada a partir de los valores del NIST-JANAF [254] para la entalpía de formación a 0 K; *g)* Valores de energías obtenidos con el nivel de cálculo CCSD(T)/PV(Q+d)Z; *h)* Datos *ab initio* obtenidos a nivel de cálculo CBS/MRCI+Q.

Tabla 4.6: Puntos estacionarios del sistema ClO_2 . Distancias en bohr, ángulos en grados, frecuencias en cm^{-1} , y energías en kcal mol^{-1} .

R_2	R_3	α_1	$\omega_s, \omega_b, \omega_a$	Energía ^{a)}	Energía ^{b)}	Energía ^{c)}	Energía ^{d)}	Nivel de teoría
O + ClO disociación átomo-diátomo ^{e)}								
3.0000 ∞				-59.9	0	57.2	60.9	SEP DMBE
2.9663				$-63.42 \pm 0.05^f)$				Expt. [254]
mínimo T-shaped (OCIO)								
2.8270	2.8270	117.9	924, 443, 1070		-4.6	-58.0	2.4	SEP ZL-I
2.8270	2.8270	117.9	924, 443, 1070		-4.6	-59.1	0.8	SEP ZL-II
2.7836	2.7836	117.49		-122.33			0.0	Ref. 232 ^{g)}
2.7955	2.7955	117.6	951, 466, 1154	-112.8	4.3	-52.9	8.1	SEP DMBE
2.7775	2.7775	117.4						Expt. [212]
2.3244	3.4582	110.0	1443, 408, 192	-122.7 ± 0.8				Expt. [254]
TS2								
3.4450	3.4450	48.8			3.5		63.9	SEP ZL-I
OCIO estado de transición linear (LRTS3)								
3.0685	3.0685	0	2694, 2065 <i>i</i> , 3030	-62.1	-2.2	55.0	58.7	SEP DMBE
C_{2v} estado de transición (LRTS4)								
6.8051	6.8051	19.4	1568, 38, 49 <i>i</i>	-118.2	-58.3	-1.1	2.6	SEP DMBE

a) Referido a la atomización; *b)* Referido al límite asintótico O – ClO; *c)* Referido al límite asintótico Cl – O₂; *d)* Referido al mínimo global. *e)* No incluye la energía de punto cero (ZPE); *f)* Calculada a partir de los valores del NIST-JANAF [254] para la entalpía de formación a 0 K; *g)* Valores de energías obtenidos con el nivel de cálculo CCSD(T)/PV(Q+d)Z; *h)* Datos *ab initio* obtenidos a nivel de cálculo CBS/MRCI+Q.

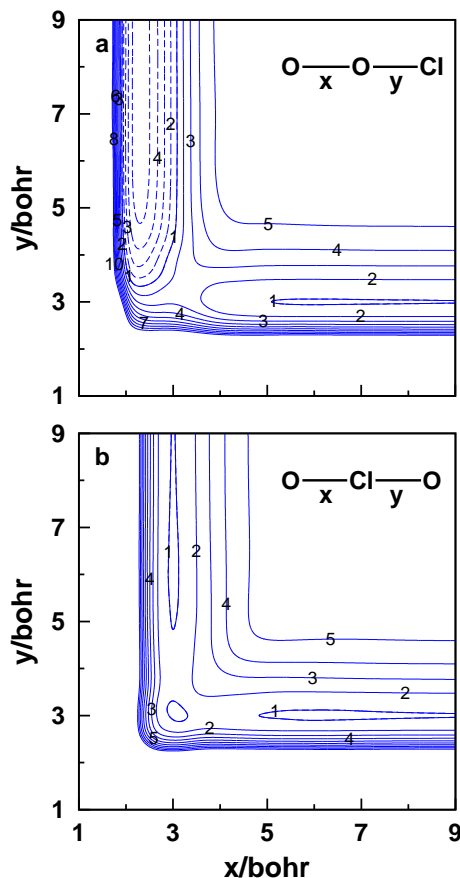


Figura 4.6: Diagramas de contornos a nivel *ab initio* para los acoplamientos lineales de las SEPs $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}$ y $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$.

de las SEPs DMBE para las interacciones $\text{Cl}-\text{O}_2$ y $\text{O}-\text{ClO}$. En la figura superior **a**, se representa una forma atractiva de largo alcance para la geometría C_{2v} e inserciones lineales $\text{Cl}-\text{OO}$ hasta aproximadamente $r_1 \approx 6.0 a_0$. En esta región, se observa una pequeña barrera de $\approx 0.18 \text{ kcal mol}^{-1}$, para la inserción lineal que se encuentra $\approx 0.94 \text{ kcal mol}^{-1}$ por debajo de la disociación $\text{Cl} + \text{O}_2$ y también una pequeña barrera para la inserción C_{2v} de $\approx 0.18 \text{ kcal mol}^{-1}$, que está por debajo de la disociación $\text{Cl} + \text{O}_2 \approx 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este último valor corresponde al estado de transición de primera orden LRTS4, cuyas propiedades se muestran en la tabla 4.6.

Sin embargo, el aspecto más importante de la figura 4.5a se encuentra para valores de distancia r_1 más cortos y podemos predecir que el mínimo global ClOO corresponde a los dos isómeros simétricos (ver figura 4.5). Es interesante observar que LRTS4 actúa como una barrera de izomerización $\text{ClO}'\text{O} \rightleftharpoons \text{ClOO}'$. Para otras inserciones de la figura 4.5a se muestra una topología estrictamente repulsiva, sin revelar ningún camino que pueda conectar la estructura ClOO con otras regiones de la SEP DMBE [206].

En la figura 4.5b se muestra una topología del potencial para las interacciones O – ClO, de acuerdo con los puntos estacionarios de largo alcance (ver tablas 4.5 y 4.6). Para las inserciones lineales O – ClO (ángulos $\gamma_2 = 180$ deg y $\alpha_2 = 0$ deg) primero se observa un mínimo lineal de $\approx 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ por debajo de la disociación O + ClO, seguido de una barrera de $\approx 3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ que se encuentra por encima de la disociación O + ClO. Para valores más cortos de la distancia r_2 , se observa un estado de transición de primer orden LRTS3 seguido de una parte muy repulsiva de la SEP DMBE [206].

Con el aumento del ángulo α_2 (disminución del ángulo γ_2) aparecen una serie de puntos estacionarios señalados en la tabla 4.5, denominados como LRM2, LRTS2, LRTS1 y LRM1, este último para los ángulos $\gamma_2 = 0$ deg y $\alpha_1 = 180$ deg. Entre estas estructuras solamente LRM2 y LRM1 se pueden identificar de forma más visible en la figura 4.5b. Los dos aspectos que más se destacan en esta figura son los valores más cortos de la distancia r_2 y los dos mínimos que aparecen en esta figura, uno para el ángulo $\gamma_2 > 90$ deg y el otro para el ángulo $\gamma_2 < 90$ deg.

Mediante el cálculo de optimización utilizado para generar la figura 4.5b, podemos decir con seguridad que para $\gamma_2 < 90$ deg el mínimo visible corresponde a la estructura OClO. LRTS2 sería una barrera de izomerización $\text{OClO}' \rightleftharpoons \text{O}'\text{ClO}$, asumiendo de esta forma en la SEP DMBE un papel similar al TS2 de la SEP ZL-I. De la misma forma, la

estructura que aparece para el ángulo $\gamma_2 > 90$ deg se le puede asignar de forma segura como el mínimo global ClOO. Finalmente la ausencia de cualquier estado de transición referente a las estructuras OClO y ClOO en la figura 4.5b, revela que cualquier transición $\text{OClO} \rightleftharpoons \text{ClOO}$ probablemente puede ocurrir a través de los valores de distancias r_2 largas, de acuerdo con nuestro análisis de la energética. En la figura 4.6 se representa los diagramas de contornos a nivel *ab initio* para los acoplamientos lineales de las SEPs Cl – O – O y O – Cl – O. En ambas figuras, se indican la localización de los mínimos y de los estados de transición. Las dos SEPs reproducen razonablemente bien el camino de reacción y el valle de reacción. En la figura 4.6a, ambos canales de disociación átomo-diátomo se observan con claridad y una barrera de $\approx 50 \text{ kcal mol}^{-1}$ en el canal del ataque del átomo de oxígeno al centro de masa de la molécula OCl. Esta barrera también se puede visualizar en la figura 4.5b para $\gamma_2 = 0$ deg.

Capítulo 5

Dinámica reactiva y no reactiva en el sistema ClO_2

Varios estudios experimentales de la reacción $\text{O} + \text{ClO}$, se realizaron usando las técnicas de flash fotólisis [255–257], en los cuales se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad a temperatura ambiente entre 1.16 a $1.25 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, otros estudios desarrollados con las técnicas de fluorescencia de resonancia [258] y de flujo de descarga [259] con un valor de la constante de velocidad casi 5 veces mayor y con la presencia de una barrera de activación. Los resultados experimentales [260–264] mostraron valores de las constantes de velocidad entre 3.5 a $4.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ sin barrera de activación e independiente de la temperatura y la presión. En el año 2001, Goldfarb *et al.* [265] estudiaron usando un tubo de flujo de descarga acoplado a un aparato de fluorescencia de resonancia, cuya la variación de la temperatura entre 227 a 362 K y obtuvieron un resultado muy preciso de la constante de velocidad de $3.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, pero recomendaron como valor de la constante de velocidad más aceptable: $3.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Usando la misma técnica, Atkison *et al.* [266] y Sanders *et al.* [267] recomendaron este mismo valor de la constante de velocidad para la reacción $\text{O} + \text{ClO}$.

Teóricamente, solo existen dos estudios en la literatura [204,268]. Jaffe [268] estudió la

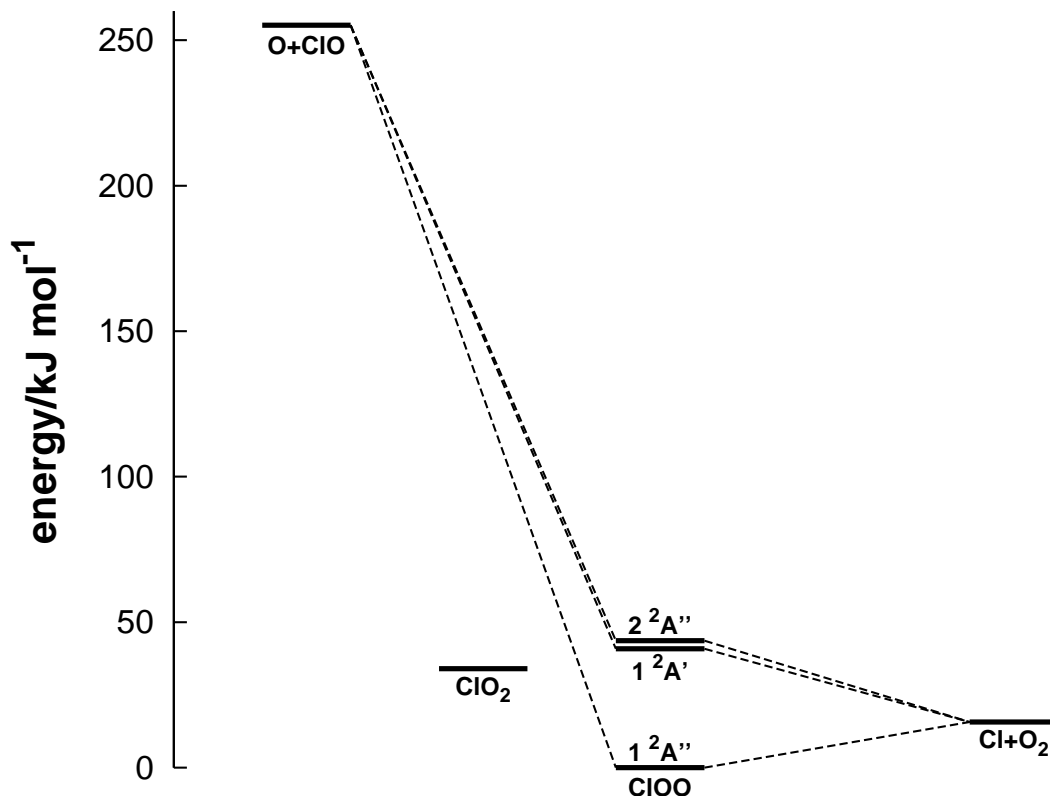


Figura 5.1: Energética de la reacción $\text{O} + \text{ClO}$ calculado en la geometría optimizada de ClOO a nivel MRCI+Q/VDZ

SEP del estado fundamental $^2A''$ y realizó un estudio dinámico de la reacción $\text{O} + \text{ClO}$ utilizando el método QCT y obtuvo un valor de la constante de velocidad de $2.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, Zhu y Lin [204] estudiaron la isomerización y la descomposición del radical ClO_2 utilizando métodos DFT. Para calcular la constante de velocidad, usaron la teoría estadística RRKM [269] y obtuvieron un valor de la constante de velocidad de $3.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, independiente de la temperatura y compatible con el resultado experimental de Goldfarb *et al.* [265].

El diagrama energético de la reacción $\text{O} + \text{ClO}$ se representa en la figura 5.1 según el análisis de los cálculos HOMO y LUMO del sistema molecular ClO_2 . La figura 5.2 muestra

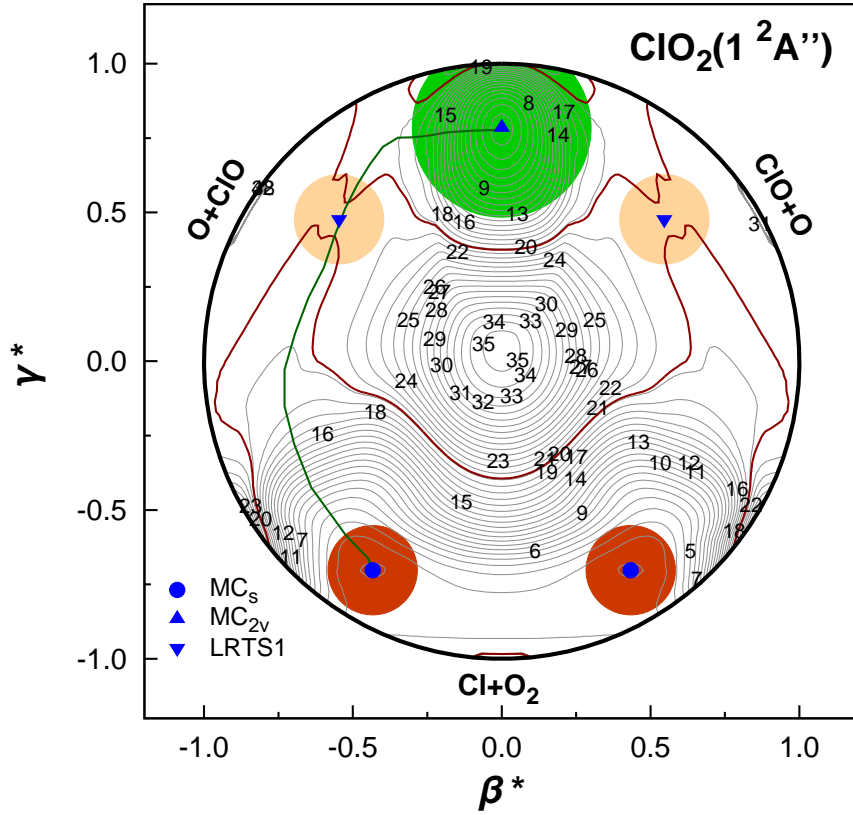


Figura 5.2: SEP DMBE [206] para $\text{ClO}_2(1^2A'')$ usando coordenadas hipersféricas optimizadas [273]. Los círculos rojos corresponden a la especie de geometría C_s en la región $(\beta^* = \pm 0.433, \gamma^* = -0.702)$. La especie de geometría C_{2v} corresponde al círculo verde en la región $(\beta^* = 0, \gamma^* = 0.784)$. LRTS1 corresponde a los círculos amarillos en la región $(\beta^* = \pm 0.546, \gamma^* = 0.477)$.

la SEP DMBE [206] para $\text{ClO}_2(1^2A'')$, representada en un gráfico de forma triangular usando las coordenadas hipersféricas. Estas coordenadas se definen como:

$$\beta^* = \sqrt{3} (R_2^2 - R_3^2) P^{-1} \quad (5.1)$$

$$\gamma^* = (2R_1^2 - R_2^2 - R_3^2) P^{-1} \quad (5.2)$$

donde $P = R_1^2 + R_2^2 + R_3^2$, y R_1 es la distancia O – O. Como se observa en la figura 5.2, la SEP DMBE [206] predice un mínimo de simetría C_s que corresponde a una especie estable denominado como MC_s $(\beta^* = \pm 0.433, \gamma^* = -0.702)$, mientras que la estructura

localizada en ($\beta^* = 0.0, \gamma^* = 0.784$), corresponde al mínimo de geometría C_{2v} (MC_{2v}). También se incluye en esta figura el camino de mínima energía que conecta los mínimos C_s y C_{2v} pasando por LRTS1, usando el método de cadena simplificado [270].

5.1. Procesos de colisiones reactivas

Los cálculos QCT [13–20] para la dinámica reactiva O + ClO [271] se realizaron con el programa VENUS96 [196], adaptado para nuestra SEP DMBE [206] que predice una interacción sin barreras energéticas para obtener los productos finales. El paso de integración numérica para las ecuaciones del movimiento fue de 2.0×10^{-17} s, que garantiza la conservación de la energía total y del momento angular total, con una distancia inicial de separación entre el átomo y el centro de masa de la molécula reactiva de 11 Å para el sistema O + ClO. Para determinar b_{\max} que conduce a la reacción, se calcularon un pequeño conjunto de trayectorias manteniendo fijo b . Posteriormente, los valores de b_{\max} se usaron en el cálculo de 10^4 trayectorias para cada valor de temperatura indicada en la tabla 5.1. Los cálculos se realizaron, usando el método MGB [272].

Las ecuaciones del movimiento se integran clásicamente a partir de un conjunto de coordenadas que cumplen las restricciones impuestas por la naturaleza cuántica de los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas reactivas. Por tanto, la constante de velocidad viene dada por la expresión:

$$k(T) = g_e(T) \left(\frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\mu \pi} \right)^{1/2} Q_{vj}(T)^{-1} \times \sum_{vj} (2j+1) \exp \left(-\frac{E_{vj}}{k_B T} \right) \int_0^\infty E_{tr} \sigma(E_{tr}) \exp \left(-\frac{E_{tr}}{k_B T} \right) dE_{tr} \quad (5.3)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, μ es la masa reducida de los reactivos, E_{vj} es la energía roto-vibracional de los reactivos, $g_e(T)$ es el factor de degeneración electrónica,

σ es la sección eficaz definido en la ecuación (3.21) y Q_{vj} es la función partición roto-vibracional. Usando el método de Monte Carlo para resolver el muestreo de la energía de traslación en la ecuación (5.3), se obtiene $E_{tr} = k_B T \ln(\xi_1 \xi_2)$, donde ξ_1 y ξ_2 son los dos números aleatorios obtenidos para especificar la energía de traslación asociada a cada trayectoria. Para obtener una distribución roto-vibracional precisa y realista, se considera la siguiente función acumulativa:

$$C(v, j; T) = \sum_{v'=0} \sum_{j'=1} (2j' + 1) \exp(-E_{v'j'}/k_B T) Q_{vj}(T)^{-1} \quad (5.4)$$

Para cada temperatura y trayectoria, los estados vibracionales y rotacionales (v, j) , se obtienen cuando se cumple la condición que $C(v, j; T) \geq \xi_3$. Sustituyendo el procedimiento del muestreo en la ecuación (5.3) por N trayectorias integradas, la constante de velocidad para la reacción $O + ClO$ se puede calcular por la expresión:

$$k(T) = g_e(T) \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \pi b_{\max}^2 P_r \quad (5.5)$$

donde P_r es la probabilidad de la reacción. P_r se calcula de forma a obtener las distribuciones de los estados roto-vibracionales de los canales reactivos durante el proceso de colisión $O + ClO$. Uno de los principales problemas del método QCT es la conservación de la ZPE. Por tanto, los cálculos dinámicos usando método QCT, se debe realizar teniendo en cuenta el problema de la ZPE. Uno de los primeros esfuerzos con el fin de incluir efectos cuánticos en los cálculos de dinámica clásica fue la utilización del método QCT, lo cual cada trayectoria es iniciada con la molécula en un estado cuántico roto-vibracional específico. Métodos que permiten cálculos QCT sin ningún tipo de condición cuántica para analizar trayectorias pueden afectar a los resultados estadísticos y finales durante el proceso de colisión [272, 274, 275].

Utilizamos el método MGB [272] para incluir efectos cuánticos en la distribución de

la energía roto-vibracional clásica del producto diatómico AB en las colisiones reactivas O + ClO (en este caso, la molécula de oxígeno). El método MGB [272] se utiliza para corregir el efecto de violación de la ZEP del producto O₂. Por tanto, la probabilidad de los estados vibracional y rotacional (v, j) de la diatómica AB, de acuerdo con el método MGB [272] viene dada por,

$$P_{vj}^{AB} = \sum_{i=1}^{N^{AB}} \frac{W_{vj}^{AB,(i)}}{N^{AB}} \quad (5.6)$$

donde $W_{vj}^{AB,(i)} \sim W_v^{AB,(i)} W_j^{AB,(i)}$, siendo

$$W_k^i = \frac{1}{\rho_k \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\sqrt{E_k} - \sqrt{\varepsilon_k^i}}{\rho_k \sqrt{E_k}} \right)^2 \right] \quad (5.7)$$

donde E_k es el valor propio de la energía del producto formado, \bar{E}_k es la separación de la media energética entre los canales vecinos y ε_k^i es la energía final (vibracional o rotacional) del canal reactivo. Según el uso del programa VENUS [196], cuando la trayectoria alcanza un requisito geométrico para parar el cálculo, 200 ciclos adicionales se ejecutan para determinar el promedio de la energía rotacional. Con esto, el componente vibracional se obtiene como la parte residual de la energía interna del fragmento.

La constante de velocidad QCT-MGB se puede calcular, usando la ecuación (5.6), teniendo en cuenta la ZPE de los reactivos y productos. Suponiendo AB y BC como los fragmentos diatómicos de los reactivos y productos, la probabilidad de la formación de BC se puede calcular como

$$P_{BC} = \frac{\sum_{vj} \sum_{i=1}^{N^{BC}} W_{vj}^{BC,(i)}}{\sum_{vj} \sum_{i=1}^{N^{AB}} W_{vj}^{AB,(i)}} \quad (5.8)$$

Por tanto, la constante de velocidad se puede calcular utilizando la ecuación (5.3), mientras que la incertidumbre estadística ((68 % nivel de confianza) en $k(T)$ se obtiene de la

siguiente expresión:

$$\Delta k(T) = k(T) \left[\frac{\sum_{vj} \sum_{i=1}^{N^{AB}} W_{vj}^{AB,(i)} - \sum_{vj} \sum_{i=1}^{N^{BC}} W_{vj}^{BC,(i)}}{\left(\sum_{vj} \sum_{i=1}^{N^{AB}} W_{vj}^{AB,(i)} \right) \left(\sum_{vj} \sum_{i=1}^{N^{BC}} W_{vj}^{BC,(i)} \right)} \right]^{1/2} \quad (5.9)$$

Los resultados de la dinámica reactiva para las colisiones $O + ClO$ usando el método QCT-MGB, se representan en la tabla 5.1. La figura 5.3 muestra los resultados para la formación de $Cl + O_2$, usando el método QCT-MGB y la teoría de captura. También se representan en esta figura otros resultados teóricos [204,268], experimentales [255,265,276] y recomendados [266,267,277] de las constantes de velocidad correspondientes.

El valor de la constante de velocidad previsto por Jaffe [268] a partir de datos espectroscópicos para la reacción $O + ClO$ es de $k(T = 300 \text{ K}) = 2.3 \pm 0.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, sólo ligeramente mayor que el valor que reportamos [271] para la misma reacción, cuyo resultado es $k(T = 298 \text{ K}) = 1.78 \pm 0.05 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Zhu y Lin [204] determinaron la constante de velocidad de la reacción $O + ClO$ de forma indirecta, usando la constante de equilibrio para la formación de $ClOO$ y la teoría variacional del estado de transición (VTST). El valor de la constante de velocidad obtenido es de $k(T = 298 \text{ K}) = 3.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. El trabajo de Jaffe [268] predice que se requiere una energía de activación de 1.6 kJ mol^{-1} para que ocurra la reacción. Para obtener una representación analítica de los datos QCT-MGB, utilizamos una fórmula generalizada de Arrhenius:

$$k(T) = AT^m \exp(-B/T) \quad (5.10)$$

donde los parámetros numéricos son: $A = 223.292 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-m}$, $m = -0.814383$, y $B = 39.2058 \text{ K}^{-1}$. Claramente la ecuación (5.10) se adapta a todos los valores de temperaturas consideradas en la figura 5.3. Para una comparación directa con otros resultados, hemos hecho un ajuste entre $200 - 350 \text{ K}$ a la función de Arrhenius ($m=0$), obteniéndose $A = 9.65 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ y $Bk_B = E_a = -1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. El resultado del ajuste coincide con

Tabla 5.1: Resumen de los resultados para las colisiones reactivas, usando el método QCT-MGB. Constantes de velocidad, en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, multiplicado por 10^{12} . Los resultados entre paréntesis corresponden a los factores de *recrossing*.

T/K	$b_{\text{max}}/\text{\AA}$	O + ClO		Cl + O ₂			
		P	$k(T)$	P	$k(T)$	$k_{\text{cap}}(T)$ (rec)	$k_{\text{cap},(C_4)}(T)$ (rec)
100	9.0	0.042	8.2 ± 0.3	0.18	35.2 ± 0.8	76.3(0.46)	55.5(0.63)
150	8.7	0.038	6.5 ± 0.4	0.15	29.7 ± 0.7	73.1(0.41)	49.6(0.60)
200	8.5	0.033	6.5 ± 0.4	0.13	24.9 ± 0.6	68.5(0.36)	44.2(0.56)
250	8.2	0.033	6.1 ± 0.3	0.11	21.0 ± 0.6	64.2(0.33)	39.9(0.53)
298	8.0	0.029	5.1 ± 0.3	0.10	17.8 ± 0.5	60.8(0.29)	36.6(0.49)
350	7.8	0.031	5.2 ± 0.3	0.10	16.8 ± 0.5	57.8(0.29)	33.9(0.50)
400	7.5	0.032	5.1 ± 0.3	0.097	15.1 ± 0.5	55.7(0.27)	31.8(0.47)
450	7.2	0.032	4.6 ± 0.3	0.098	14.2 ± 0.4	53.8(0.26)	30.2(0.47)
500	7.0	0.031	4.3 ± 0.2	0.10	14.1 ± 0.4	52.3(0.27)	28.8(0.49)

el previsto por Jaffe [268], que también predice el aumento de la constante de velocidad con el incremento de la temperatura. La previsión de Jaffe [268] no cumple con la teoría de captura, mientras que el resultado de nuestro trabajo [271] predice que la constante de velocidad disminuye con el aumento de la temperatura (ver tabla 5.1), cumpliéndose con el régimen de captura durante las colisiones reactivas, por lo que sugerimos calcular la constante de velocidad de captura para la formación de Cl + O₂.

A través de los valores de b_{max} señalados en la tabla 5.1 y de las constantes de velocidad representadas en la figura 5.3, se espera que la dinámica para las colisiones reactivas O + ClO es gobernada por las fuerzas de largo alcance que disminuyen con el aumento de la temperatura. Por tanto, necesitamos obtener una estimativa para valores de largo alcance en el potencial de interacción involucrado en las colisiones. Para ello, consideramos dos procedimientos utilizados en estudios de colisiones reactivas similares [278,279]. El primero se basa en el ajuste del promedio de las interacciones O + ClO en la SEP DMBE [206] para las regiones efectivas de largo alcance, a partir de la expresión,

$$V_0(r) = -\langle C_n \rangle r^{-n} \quad (5.11)$$

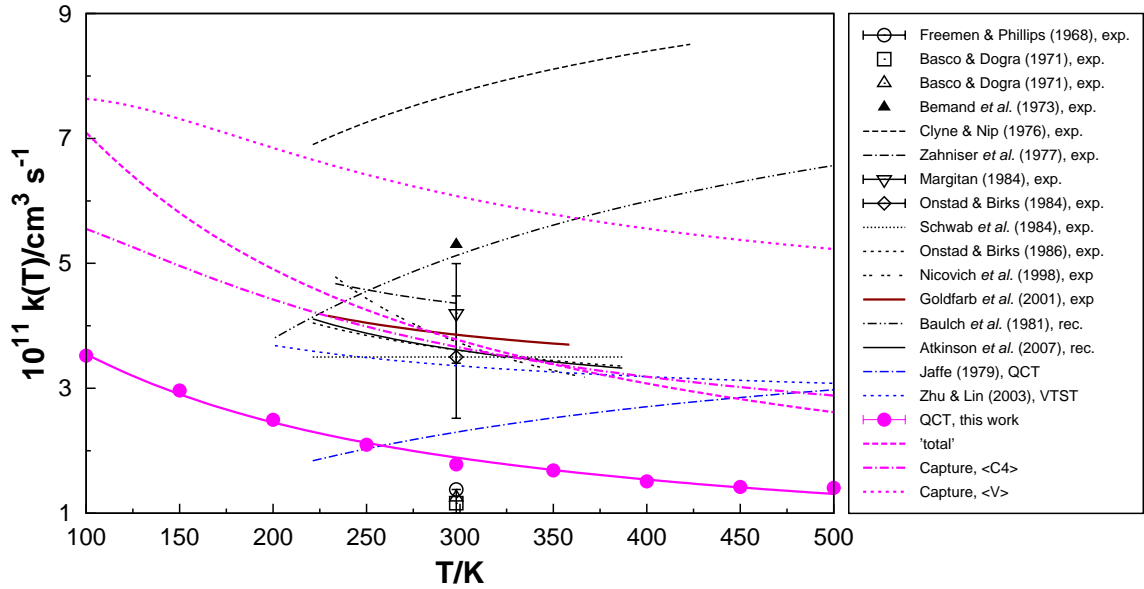


Figura 5.3: Resultados de las constantes de velocidad para la formación de $\text{Cl} + \text{O}_2$ usando el método QCT-MGB y la teoría de captura. También se representan resultados teóricos [204, 268], experimentales [255, 265, 276] y recomendados [266, 267, 277] de otros trabajos

donde $\langle C_n \rangle$ y n son parámetros de ajuste y r es la distancia entre el átomo O y el centro de masa de la molécula ClO. A través del ajuste de la ecuación (5.11) para $r > 10 \text{ \AA}$, se obtienen los siguientes valores de los parámetros de ajuste: $\langle C_n \rangle = 6046 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^n$ y $n = 6.09$. Los resultados indican que la contribución dominante aparece en el término de dispersión para $n = 6$. Usando la ecuación (5.11), la constante de velocidad de captura viene dada por [245, 279]:

$$k_{\text{cap}}(T) = g_e(T) \langle C_n \rangle^{2/n} \frac{2^{(3n-4)/2n} n \sqrt{\pi}}{(n-2)^{(n-2)/n} \sqrt{\mu}} \Gamma\left(\frac{2n-2}{n}\right) (k_B T)^{(n-4)/2n} \quad (5.12)$$

donde $\Gamma(\dots)$ es la función gamma. Los valores numéricos de $k_{\text{cap}}(T)$ se muestran en la tabla 5.1 y los valores entre paréntesis corresponden a los factores de *recrossing* obtenidos mediante la fórmula $F_{\text{rec}} = k(T)/k_{\text{cap}}(T)$.

El *recrossing* [280] puede ser de dos tipos, el estadístico y no estadístico, siendo el primero pronosticado para desempeñar un papel significativo en reacciones altamente

exotérmica. Sin embargo, el *recrossing* no estadístico puede ser identificado como trayectorias que entran en la región de fuerte interacción pero no forman productos durante las colisiones. Para enfatizar algunos detalles sobre la dinámica y el *recrossing*, establecemos tres regiones cerca de las estructuras más importantes representados en la figura 5.2 y analizamos los resultados de las trayectorias para $T = 298$ K. Verificamos que 29 % de las trayectorias no reactivas atravesaron la región cerca del estado de transición, mientras que sólo 2.5 % entraron en la región del mínimo C_s . El *recrossing* no estadístico alcanza aproximadamente entre 20 a 30 % de las trayectorias que corroboran con los datos de la tabla 5.1. Una característica interesante en la isomerización, es que todas la trayectorias atraviesan las regiones cerca del mínimo C_{2v} y un 74 % atraviesan la región de LRTS1. Con respecto a las trayectorias reactivas, todas atravesaron a la región del mínimo C_s y solamente 2 % atravesaron la región del mínimo C_{2v} .

El segundo procedimiento para representar el potencial de interacción de largo alcance, es considerar sólo el término principal de la interacción electrostática C_4 , que se estima usando el método clásico COQ [248–251]. Este enfoque permite que el momento cuadrupolar del átomo de oxígeno se ajusta adiabáticamente en cada geometría de forma que se minimice la interacción electrostática. Se sustituye el valor optimizado de $C_4^{\text{opt}} = 0.59759 \text{ e}^2 \text{ a}_0^3$ en la ecuación (5.12) y se obtienen los valores de las constantes de velocidad señalados en la última columna de la tabla 5.1.

La figura 5.4, representa las distribuciones de los estados roto-vibracionales de las moléculas de oxígeno recién formados para tres valores de temperaturas, $T = 100$ K, 298 K, y 500 K, siendo la probabilidad de los estados vibracionales y rotacionales (v, j) , obtenida utilizando el método MGB [272]. La característica principal de las distribuciones en esta figura, es el aumento de los estados vibracionales hasta $v = 16$, con una población máxima

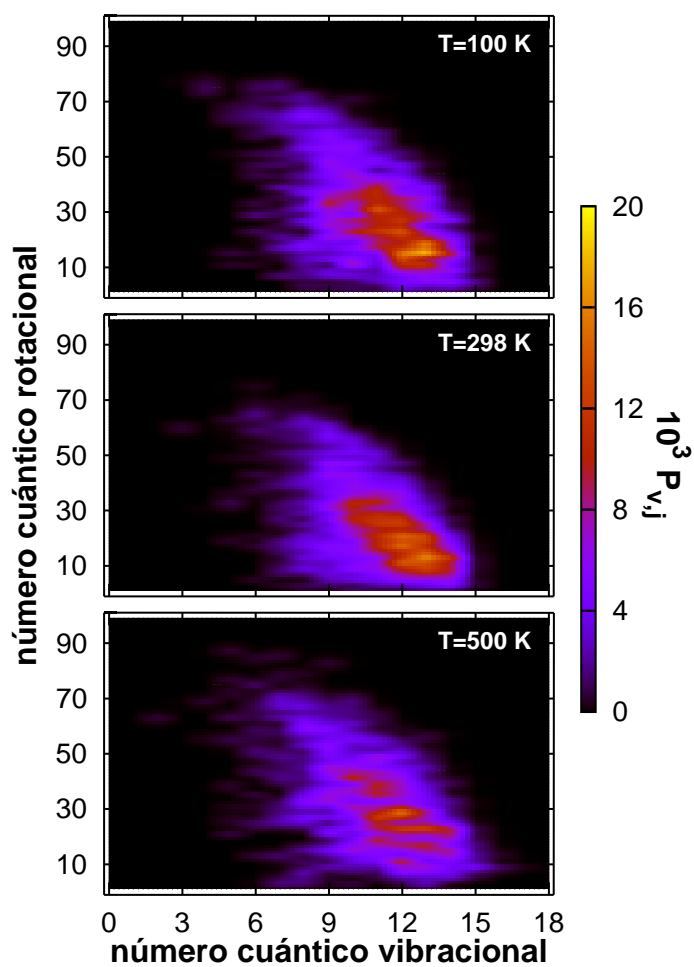


Figura 5.4: Distribuciones de los estados roto-vibracionales de la formación de $O_2(v, j)$ para $T = 100\text{ K}$, 298 K y 500 K obtenido usando el método MGB [272].

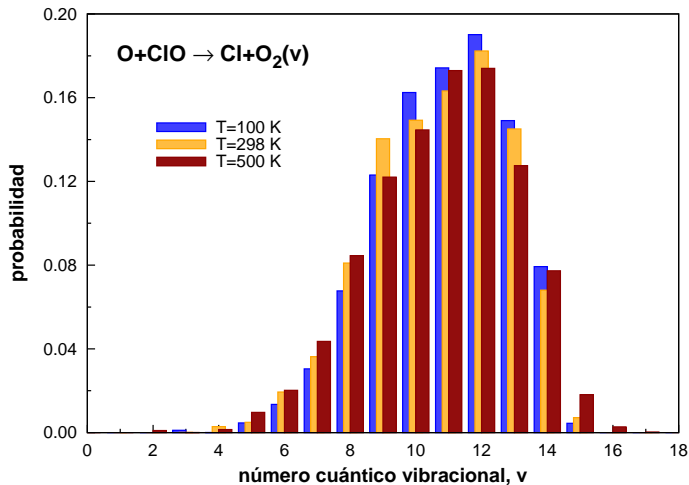


Figura 5.5: Distribución total de los estados vibracionales de la molécula de oxígeno.

para los estados $v = 12 - 14$. Mediante esta característica se puede explicar la conversión de la energía potencial en energía vibracional durante el proceso isotérmico $O + ClO$, cuyos productos de la reacción son $Cl + O_2$.

Este comportamiento se verifica en la figura 5.5, donde se representa la distribución total de los estados vibracionales de la molécula de oxígeno, mostrando una población creciente de los estados vibracionales hasta el valor máximo $v = 12$. Para obtener los estados rotacionales j , se toma un valor fijo del estado vibracional más poblado (en este caso $v = 12$) y se obtienen las distribuciones rotacionales solamente para $v = 12$. En la figura 5.6 se representa la distribución rotacional de la molécula de oxígeno para $v = 12$, por lo que se prevé una distribución de Boltzmann.

5.2. Procesos de colisiones no reactivas

En el proceso inelástico, la relajación vibracional de la especie ClO se considera de gran importancia en el análisis de los procesos cinéticos de la reacción $O + ClO$. Se supone que en el modelo teórico, algunas colisiones atmosféricas han producidos estados

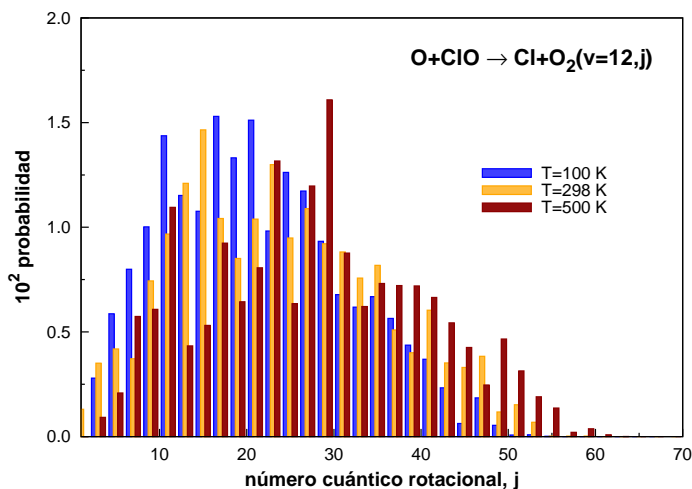


Figura 5.6: Distribución rotacional de la formación de la molécula de oxígeno para $v=12$

vibracionalmente excitados de la especie ClO hasta $v' = 7$. El estudio de la dinámica no reactiva $O + ClO(v', j) \rightarrow O + ClO(v'', j')$ [271], se realizaron integrando un total de 5000 trayectorias. Para cada valor de temperatura se calcularon las cinco combinaciones de los estados vibracionales iniciales v' , usando la energía traslacional y el estado cuántico rotacional termalizados. El b_{\max} se determinó usando la misma metodología que en el estudio de la dinámica reactiva. Las trayectorias se analizaron usando el método MGB [272] (considerando el proceso de colisión no reactivo). Los resultados de los cálculos de las constantes de relajación y de excitación vibracional de todos los estados y de estado-estado se muestran en tabla 5.2. En la figura 5.7 se representan las constantes de relajación vibracional de todos los estados en función de los números cuánticos vibracionales iniciales ($v' = 1, 3, 5, 7, 9$) de la especie ClO para diferentes temperaturas. Para la temperatura $T = 100$ K, la constante de velocidad muestra un comportamiento en el aumento exponencial desde $v' = 1$ hasta alcanzar un máximo en $v' = 5$.

Aunque la energía traslacional para $T = 100$ K es suficientemente pequeña para permitir una vibración efectiva en la región del mínimo C_{2v} , la probabilidad de alcanzar

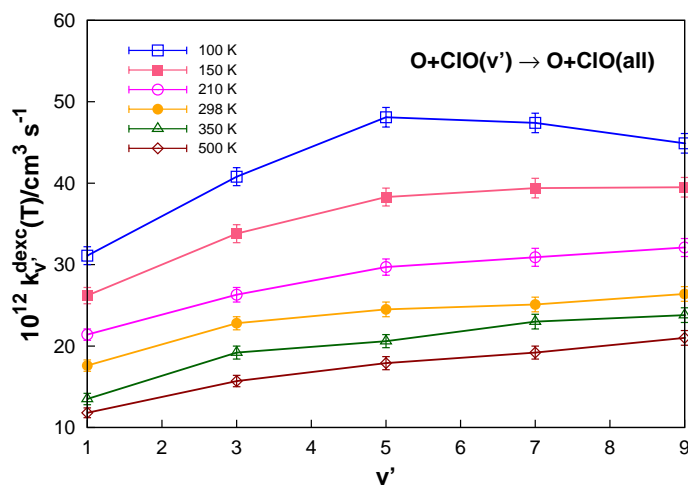


Figura 5.7: Constantes de relajación vibracional de todos los estados en función de los números cuánticos vibracionales iniciales de ClO para diferentes temperaturas.

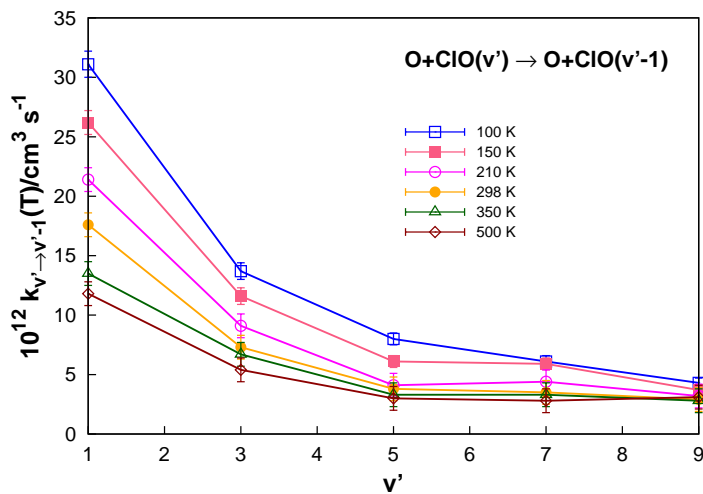


Figura 5.8: Constantes de relajación vibracional de un *quantum* en función del número cuántico vibracional inicial de ClO para diferentes temperaturas.

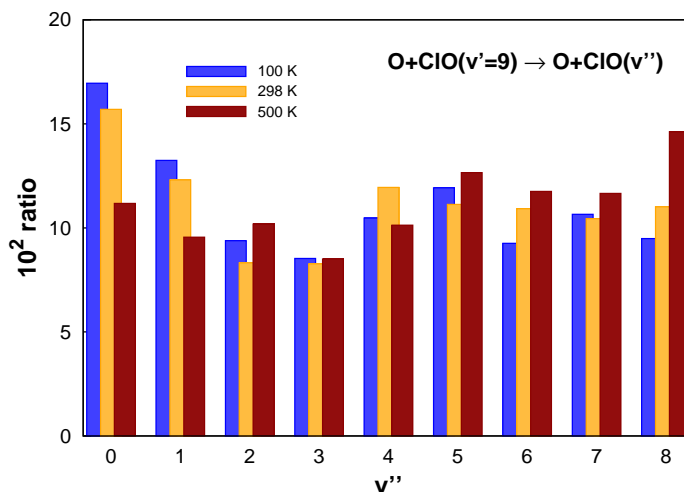


Figura 5.9: Probabilidades de transición *multiquantum* ($k_{v' \rightarrow v''} / \sum_{v''} k_{v' \rightarrow v''}$) para $v' = 9$.

esta región es muy baja cuando se adiciona excitación vibracional, es decir, el canal de entrada solo permite pequeñas vibraciones v' . Aumentando la temperatura provoca una disminución en el canal de entrada, disminuyendo también la eficacia de transferencia de energía. Las constantes de relajación vibracional de un *quantum* en función del número cuántico vibracional inicial ($v' = 1$) de la especie ClO para diferentes temperaturas, se representan en la figura 5.8, mostrando un comportamiento en el decaimiento exponencial para $T = 500$ K.

En la figura 5.9, se obtiene una distribución casi uniforme en los estados vibracionales finales. La distribución aleatoria interna puede contribuir en las transiciones más probables $v' = 9 \rightarrow v'' = 0$. En este caso, el movimiento lento de los átomos debido a la pequeña energía traslacional facilita el proceso de transferencia de energía. La figura 5.9 indica el carácter *multiquantum* del número cuántico vibracional inicial $v' = 9$ durante el proceso de relajación vibracional de ClO. En esta figura se representa la probabilidad de transición *multiquantum* en función de *ratio* para $v' = 9 \rightarrow v'' = 0$ teniendo en cuenta tres valores de temperaturas $T = 100$ K, $T = 298$ K y $T = 500$ K.

También se observaron la excitación vibracional en los resultados de los cálculos QCT-MGB. Para valores pequeños de temperaturas, la energía de la molécula diatómica ClO tiene excitación insignificante, 30 veces menor que la desactivación vibracional y solo se observan para estados vibracionales elevados $v' = 7$ y 9, por lo que la separación de energía entre los estados se hace más pequeña. El proceso de excitación es independiente de la temperatura para $v' = 7$ y 9, mientras que para otros estados v' , la excitación aumenta con la temperatura. Cuando se compara la desactivación vibracional con la excitación a medida que aumenta las temperaturas, se observa en la figura 5.8 un mínimo en $v' = 5$. Por tanto se espera que las colisiones directas predominan en el proceso de excitación, con la posibilidad de probar que no existe transferencia entre las energías traslacional y vibracional en algunas de las regiones de la SEP.

Tabla 5.2: Constantes de velocidad de relajación y de excitación vibracional de todos los estados y de estado-estado calculadas, usando SEP DMBE $1^2A''$ [206].

v'	$b_{\max}/\text{\AA}$	$10^{12} k_{v' \rightarrow v''}(T)$										
		$10^{12} k_{v'}^{\text{relaj}}(T)$	$10^{12} k_{v'}^{\text{excit}}(T)$	$v'' = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8
$T = 100 \text{ K}$												
1	8.8	31 ± 1	-	31								
3	8.4	41 ± 1	-	11.5	15.6	13.7						
5	8.4	48 ± 1	-	11.6	12.4	8.8	7.4	8.0				
7	8.6	47 ± 1	0.4 ± 0.1	10.5	7.1	6.0	5.5	5.3	6.9	6.1		
9	8.8	45 ± 1	1.4 ± 0.2	7.6	5.9	4.2	3.8	4.7	5.4	4.1	4.8	4.3
$T = 150 \text{ K}$												
1	8.3	26 ± 1	-	26								
3	8.2	34 ± 1	-	9.0	13.1	11.6						
5	8.0	38 ± 1	-	8.9	9.4	6.6	7.3	6.1				
7	8.3	39 ± 1	0.4 ± 0.1	8.4	6.0	4.7	4.5	3.9	6.0	6.0		
9	8.4	40 ± 1	1.4 ± 0.2	6.9	4.3	3.5	3.4	4.5	4.1	4.9	4.3	3.8
$T = 210 \text{ K}$												
1	7.8	21.4 ± 0.8	-	21.4								
3	7.9	26.7 ± 0.9	-	7.6	10.0	9.1						
5	8.2	30 ± 1	-		7.0	5.6	5.8	4.1				
7	8.4	31 ± 1	0.4 ± 0.1	6.1	4.8	4.0	4.0	3.5	4.2	4.4		
9	8.6	32 ± 1	1.6 ± 0.3	5.2	3.8	2.6	4.0	3.0	3.5	3.8	2.9	3.2
$T = 298 \text{ K}$												
1	7.5	17.6 ± 0.7	0.17 ± 0.08	17.6								
3	7.5	22.8 ± 0.8	0.13 ± 0.07	6.7	8.8	7.3						
5	7.5	24.5 ± 0.8	-	4.9	6.7	4.9	4.1	3.8				
7	7.7	25.1 ± 0.9	0.4 ± 0.1	5.2	4.4	3.0	2.4	3.0	3.6	3.5		
9	8.0	26.4 ± 0.9	1.5 ± 0.2	4.1	3.2	2.2	3.2	2.9	2.9	2.8	2.8	2.9
$T = 350 \text{ K}$												
1	7.5	13.5 ± 0.7	0.22 ± 0.09	13.5								
3	7.5	19.2 ± 0.8	-	5.6	7.0	6.7						
5	7.7	20.6 ± 0.8	-	4.1	5.4	4.0	3.7	3.3				
7	8.0	23.0 ± 0.9	0.6 ± 0.1	4.1	4.3	3.3	2.1	2.9	3.1	3.3		
9	8.2	23.8 ± 0.9	1.5 ± 0.2	3.1	2.7	1.8	2.1	2.5	3.2	3.5	2.1	2.8
$T = 500 \text{ K}$												
1	7.5	11.8 ± 0.6	0.6 ± 0.1	11.8								
3	7.5	15.7 ± 0.7	0.26 ± 0.09	5.2	5.2	5.4						
5	7.7	17.9 ± 0.8	0.18 ± 0.08	3.5	4.4	3.3	3.7	3.0				
7	8.0	19.2 ± 0.8	0.6 ± 0.1	2.9	3.4	2.6	2.0	2.5	2.9	2.8		
9	8.2	21.0 ± 0.9	1.7 ± 0.3	2.3	2.1	2.0	1.8	2.1	2.7	2.5	2.4	3.1

Capítulo 6

Conclusiones y Perspectivas futuras

6.1. Conclusiones

En la presente Tesis se presentan un conjunto de estudios teóricos sobre SEPs de los fragmentos diatómicos ClO y O₂ y triatómicos O – ClO y Cl – O₂. También se presentan estudios de la dinámica reactiva O+ClO → Cl+O₂ y del proceso inelástico O + ClO(*v'*) → O + ClO(*v''*). Como resultados de nuestro trabajo podemos establecer las siguientes conclusiones:

- PRIMERA: Se ha obtenido la SEP DMBE del sistema molecular ClO₂(1²A'') en el estado fundamental, teniendo en cuenta las fuerzas de largo alcance y un ajuste preciso de las energías *ab initio* extrapoladas a la base completa CBS(*D,T*) a nivel MRCI+Q.
- SEGUNDA: Se han analizado las características topográficas de la SEP DMBE y se ha comparado con los resultados experimentales y teóricos.
- TERCERA: El mínimo global de la SEP DMBE corresponde a la especie ClOO y se encuentra a 8.1 kcal mol⁻¹ por debajo del mínimo correspondiente a la molécula

OCIO (C_{2v}).

- CUARTA: Las SEPs desempeñan un papel importante en la descripción completa de un sistema reactivo. Se construyen como formas funcionales y se ajustan a cálculos *ab initio* de estructura electrónica. Basándose en la SEP DMBE $\text{ClO}_2(1^2A'')$, la información dinámica se obtiene a través de cálculos QCT-MGB.
- QUINTA: Las constantes de velocidad obtenidas en los cálculos de la dinámica para las colisiones reactivas usando el método QCT-MGB, han demostrado un comportamiento típico del régimen de captura, porque disminuyen con el aumento de la temperatura (barrera negativa en la representación de Arrhenius).
- SEXTA: La teoría de captura se utilizó para predecir las constantes de velocidad reactivas y el *recrossing* no estadístico, cuyo valor alcanzó aproximadamente entre el 20 y el 30 %.
- SÉPTIMA: El valor de la constante de velocidad a temperatura ambiente calculada en la presente Tesis es ligeramente menor que el valor previsto por Jaffe, y por Zhu y Lin.
- OCTAVA: La SEP DMBE $\text{ClO}_2(1^2A'')$ puede ser utilizada para probar nuevas metodologías dinámicas, cinéticas y espectroscópicas y para obtener información adicional acerca de este sistema triatómico.
- NOVENA: El uso de la SEP DMBE $\text{ClO}_2(1^2A'')$ en metodologías de dispersión cuántica puede ser muy importante, con el fin de realizar un estudio dinámico completo y evitar los problemas relacionados con la naturaleza clásica del método QCT, especialmente el problema de violación de la ZPE.

6.2. Perspectivas futuras

Con el objetivo de mejorar el trabajo que se comenzó en el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se espera profundizar en diferentes aspectos:

- Utilización de la SEP DMBE $\text{ClO}_2(1^2A'')$ previamente obtenida en cálculos de espectroscopia molecular y de dinámica cuántica.
- Realización de cálculos *ab initio* para obtener la SEP del sistema ClO_2 en el estado excitado.
- Utilización de la SEP del sistema ClO_2 excitado en cálculos de dinámica clásica, cuántica, espectroscopía y en otros cálculos de estructura electrónica.

Apéndice A

Puntos *ab initio* utilizados en el ajuste de SEPs del sistema ClO₂

A.1. SEP de las moléculas diatómicas ClO(X²Π) y O₂(X³Σ_g⁻)

El ajuste de las moléculas diatómicas ClO(X²Π) y O₂(X³Σ_g⁻) se realizaron, utilizando los puntos *ab initio* calculados a nivel MRCI+Q con las bases de Dunning cc-pVDZ y cc-pVTZ [219]. Estos puntos se extrapolaron a CBS. Posteriormente usamos programas para calcular y obtener la energía EHF y la energía de correlación dinámica ajustadas, representadas en las figuras A.1 y A.2 con el objetivo de comparar los resultados CBS con otros trabajos teóricos [281, 282] y experimentales [283, 284] de las especies ClO(X²Π) y O₂(X³Σ_g⁻).

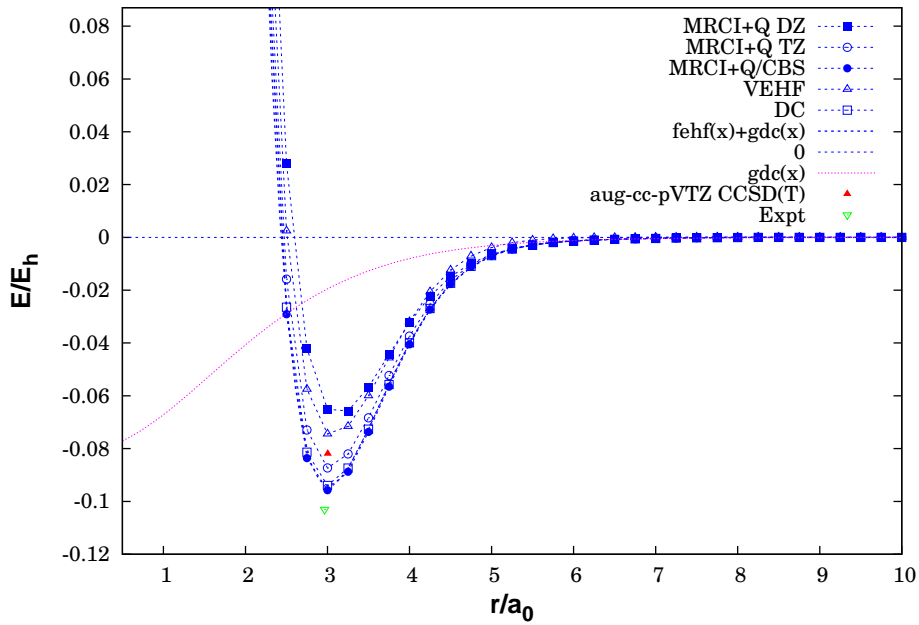


Figura A.1: SEP de la molécula diatómica ClO($X^2\Pi$) en el estado fundamental.

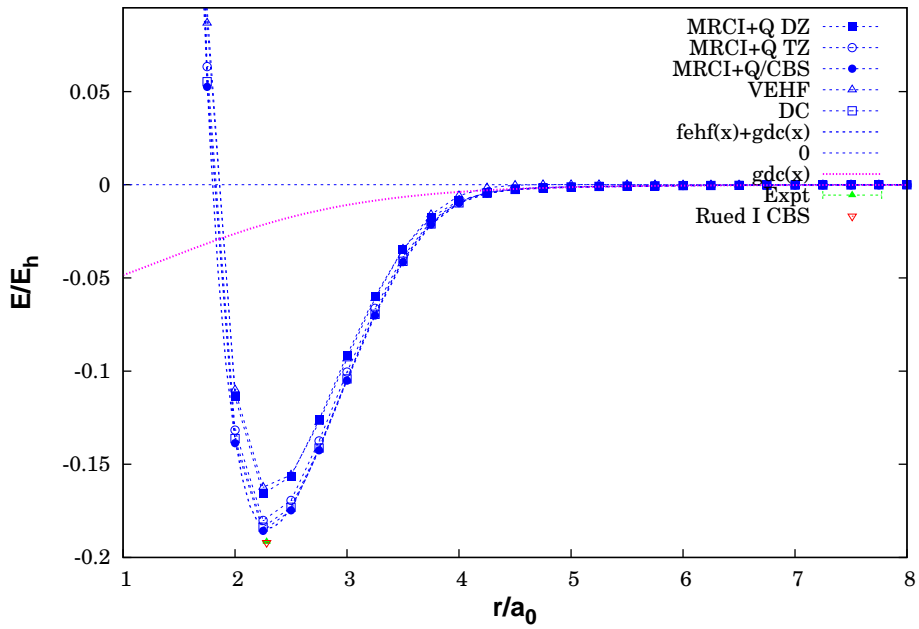
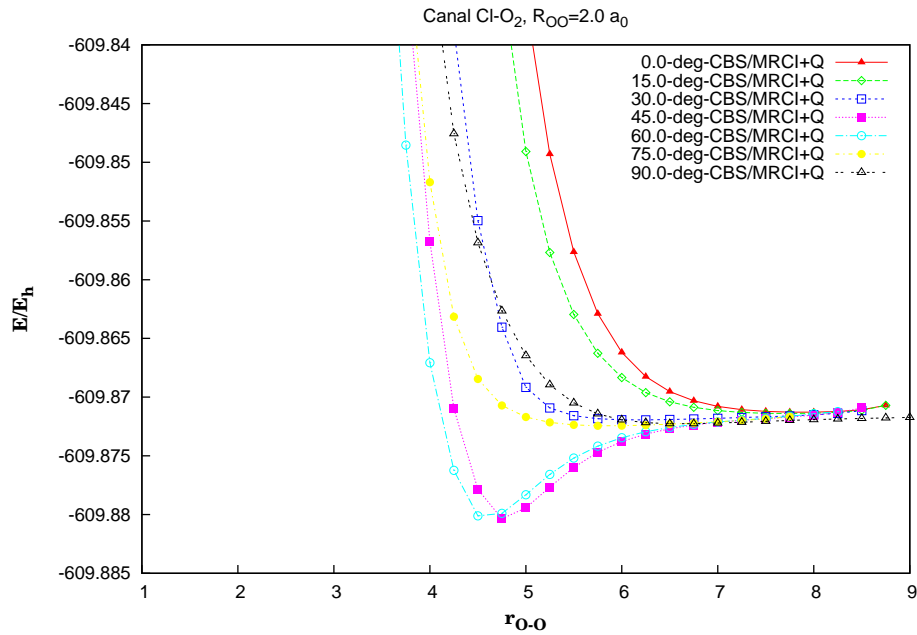
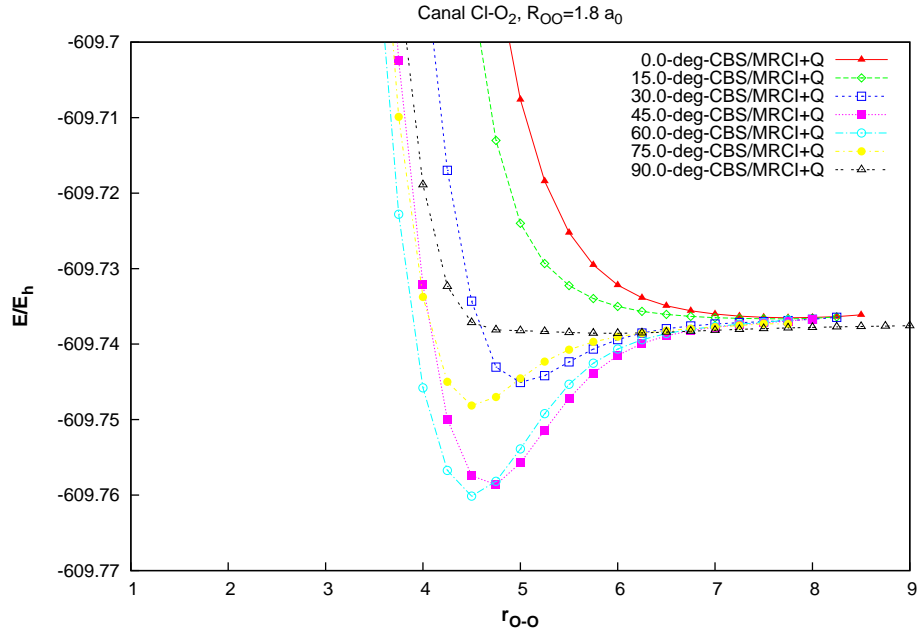


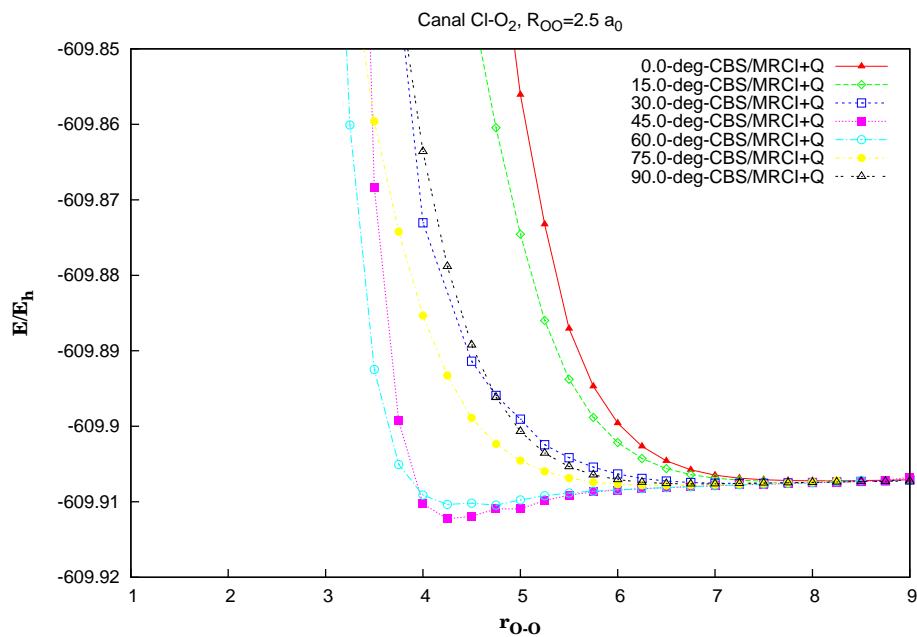
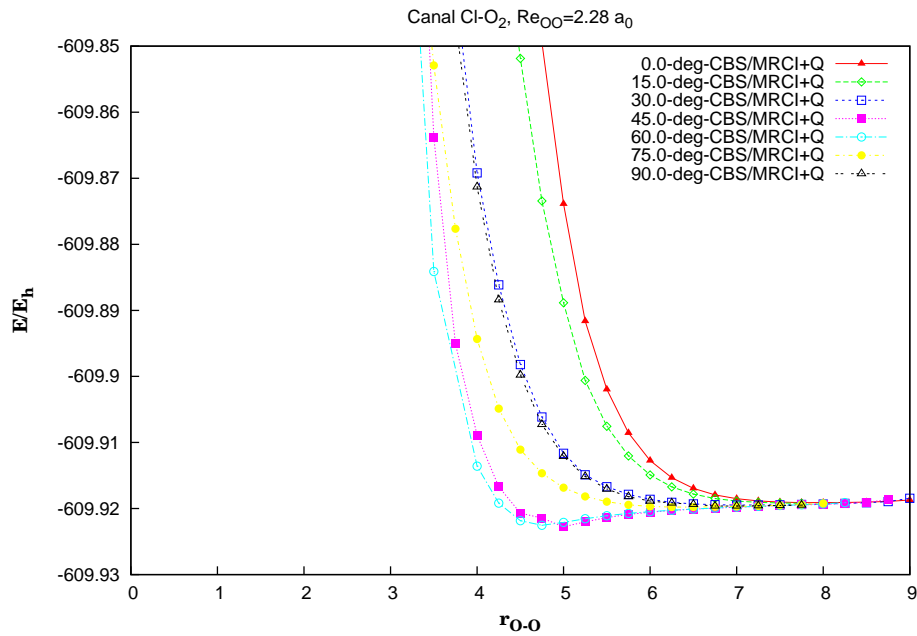
Figura A.2: SEP de la molécula diatómica O₂($X^3\Sigma_g^-$) en el estado fundamental.

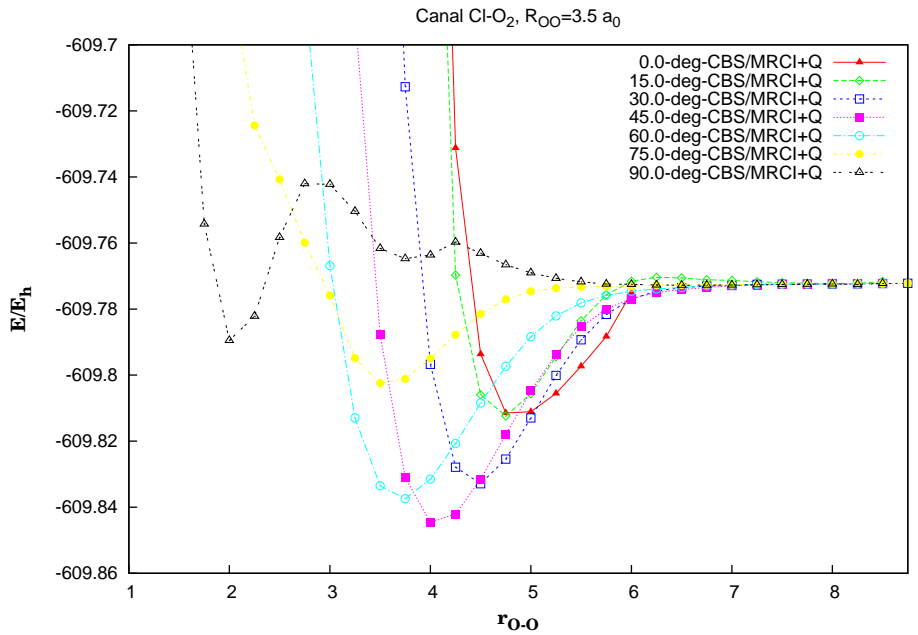
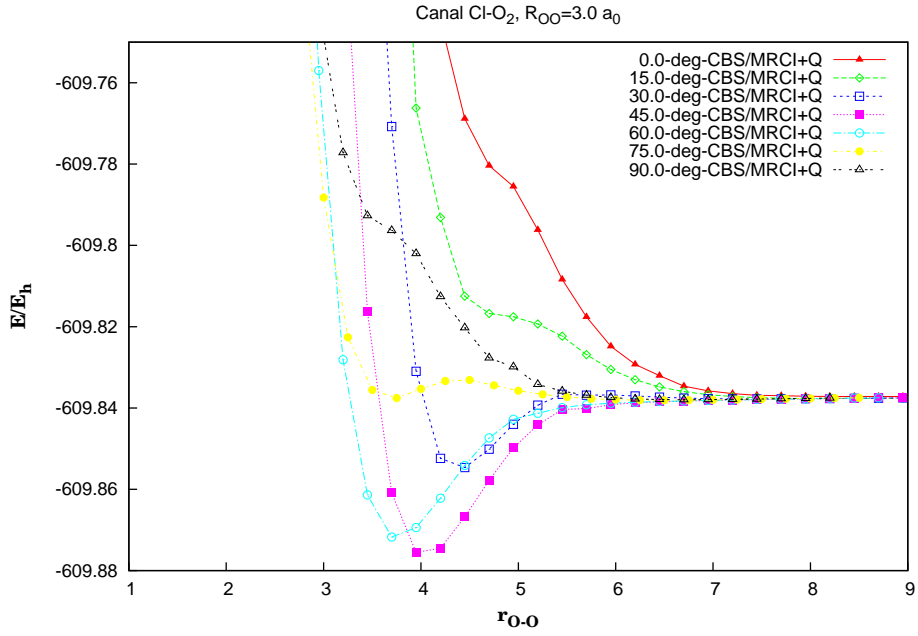
A.2. Puntos *ab initio* extrapolados de acuerdo con los canales de disociación Cl – O₂ y O – ClO

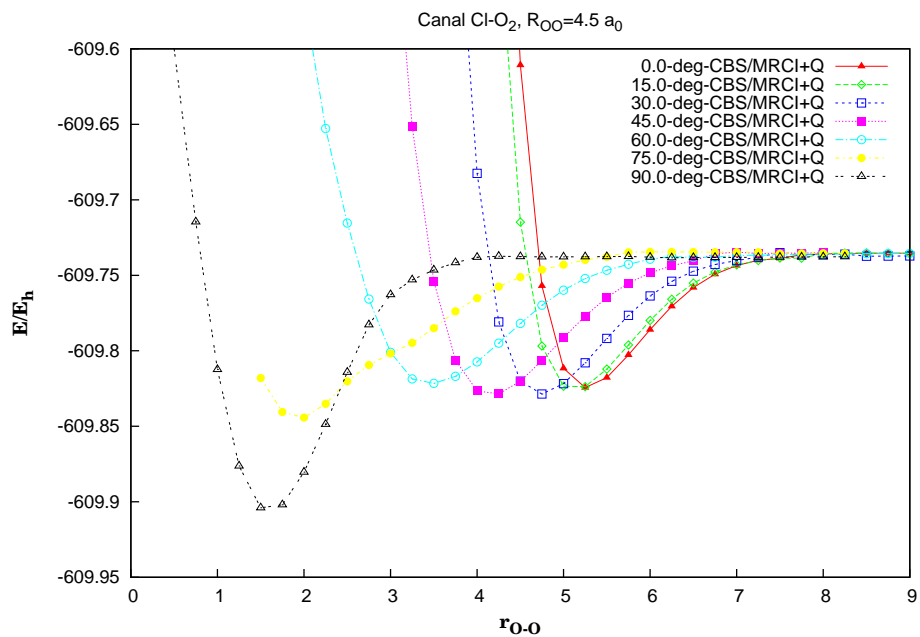
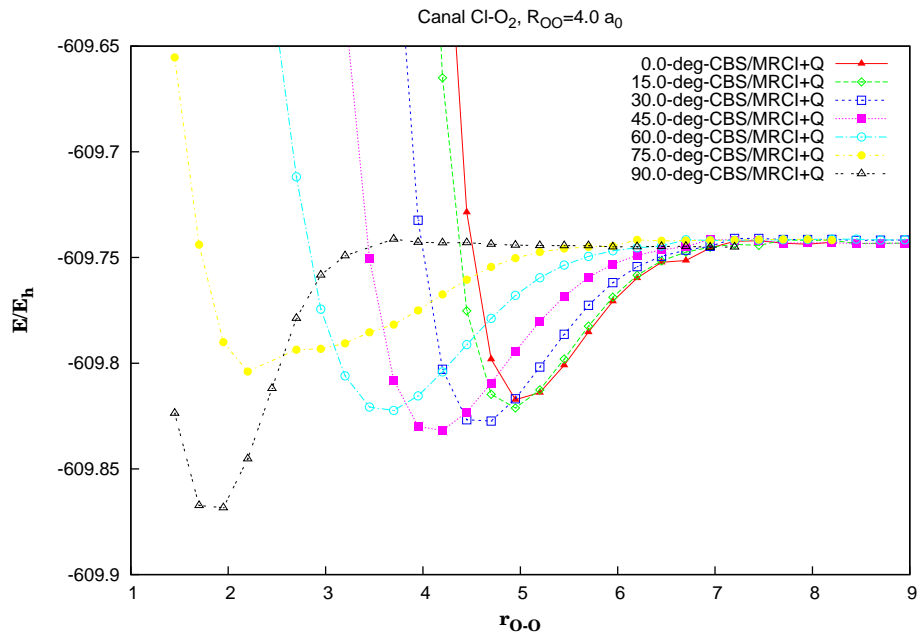
Antes de empezar el ajuste final de la triatómica ClO₂, se comprobaron mediante varios cálculos si la disociación se producía correctamente para todos los perfiles angulares de cada uno de los canales representados. Para cada geometría, casi todos los perfiles angulares tienen el mismo comportamiento asintótico. Los resultados en el ajuste final debe incluir solamente los perfiles angulares de los dos canales sin oscilaciones y con un comportamiento muy suave del potencial. También es importante sumar a los resultados anteriores todos los parámetros obtenidos en el ajuste de las moléculas diatómicas, de los coeficientes dispersivos y del potencial electrostático.

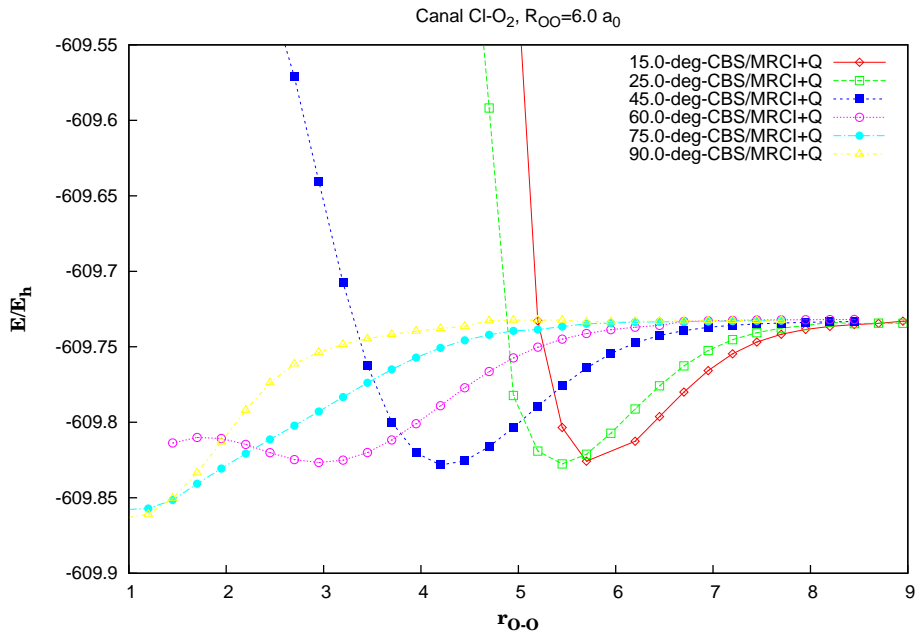
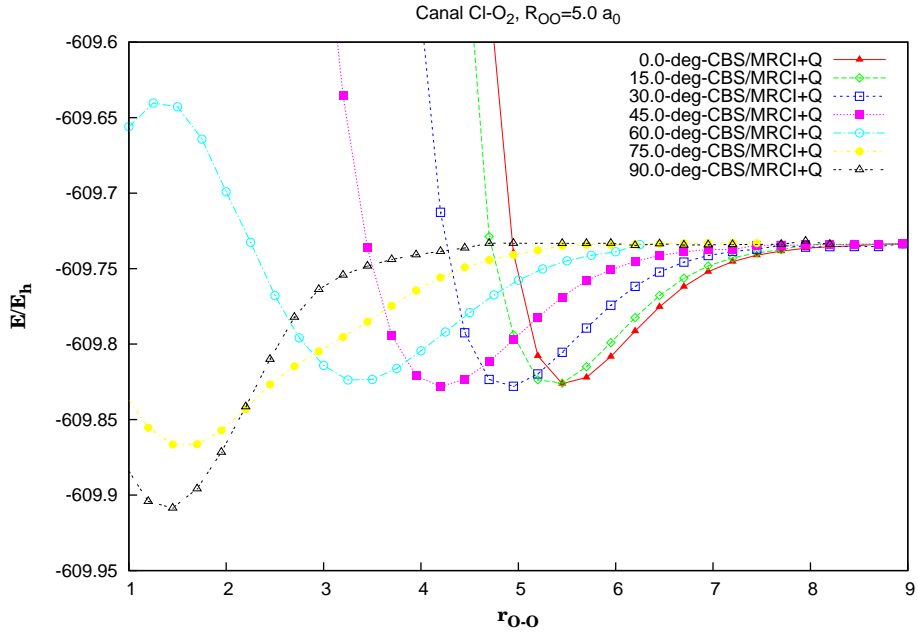
Los comportamientos irregulares de algunos de los perfiles angulares, cuyos puntos se desvían y provocan saltos para el límite de disociación asintótico tienen un tratamiento especial durante el ajuste. Por ejemplo, se usa el método de interpolación para eliminar aquellos puntos que no serán utilizados en el ajuste, y se dan distintos pesos a los puntos de tal forma a que la función se ajuste mejor.

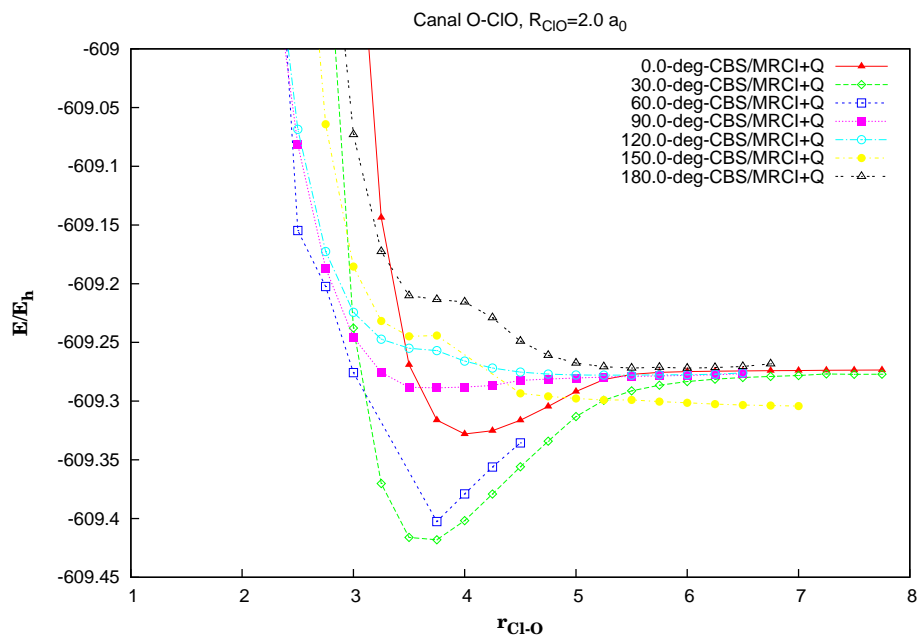
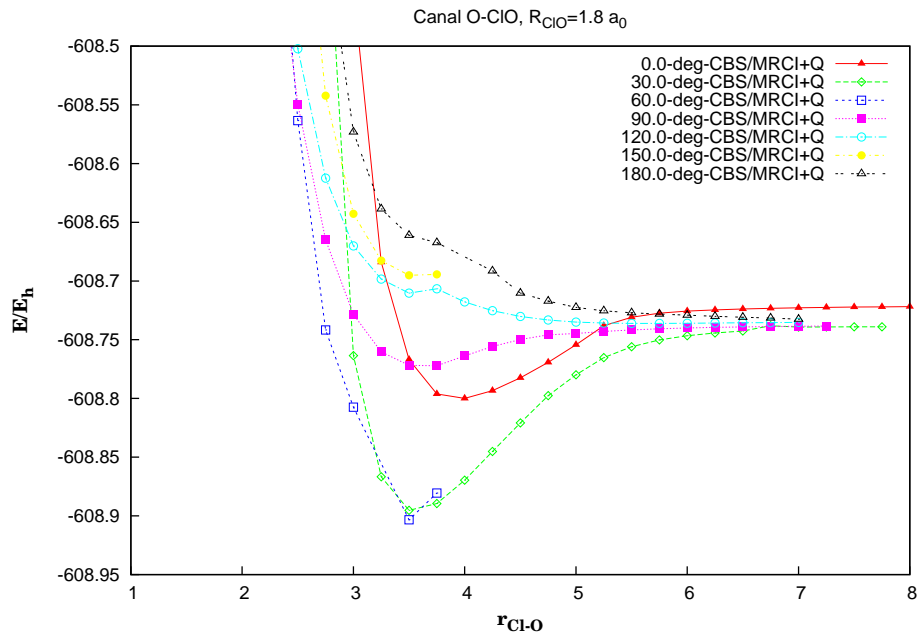


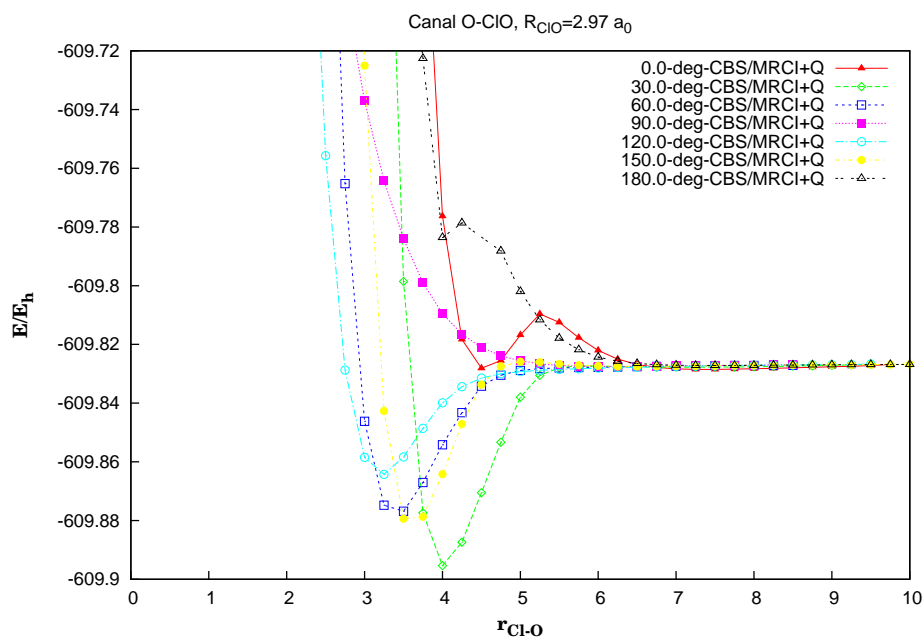
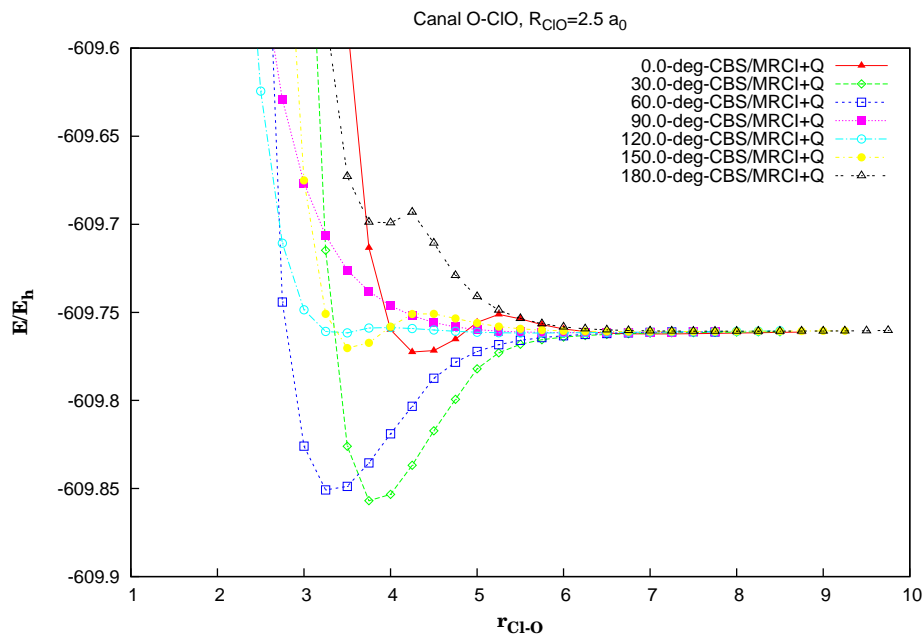


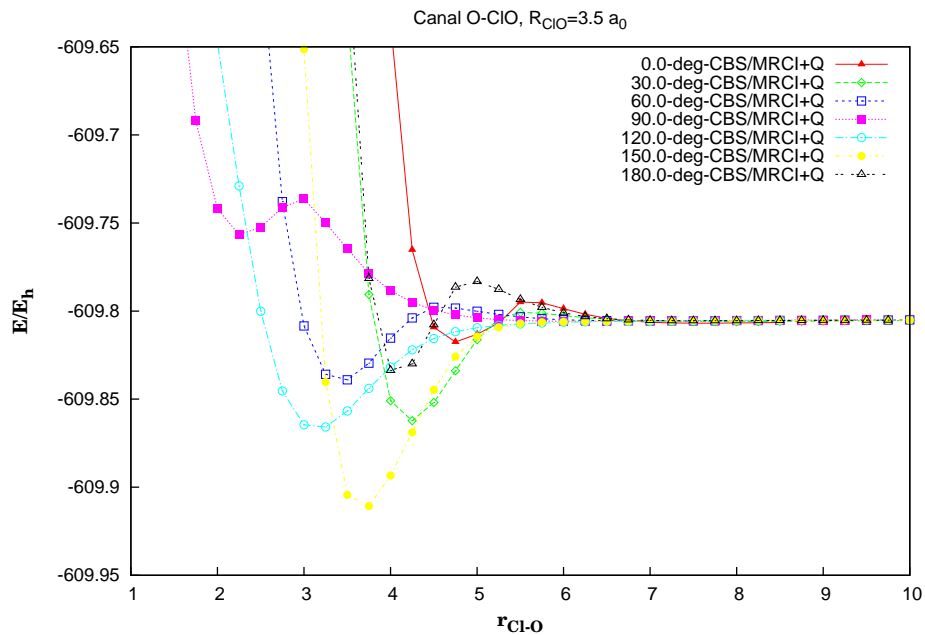
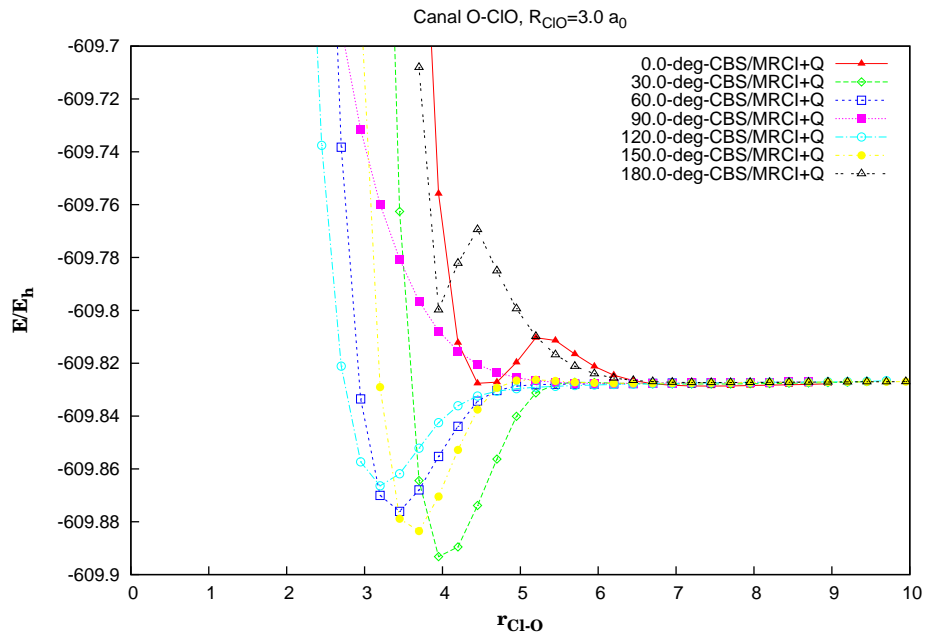


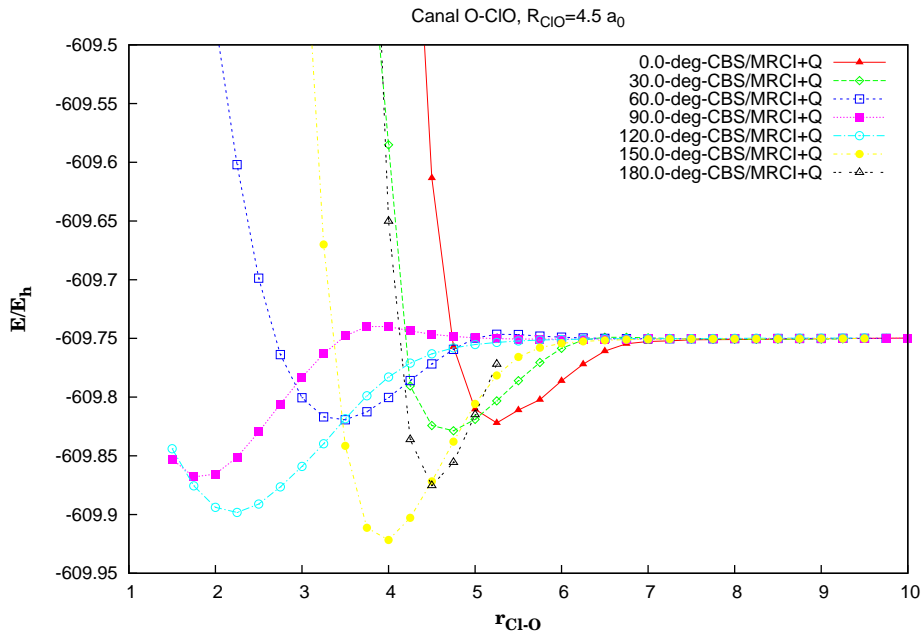
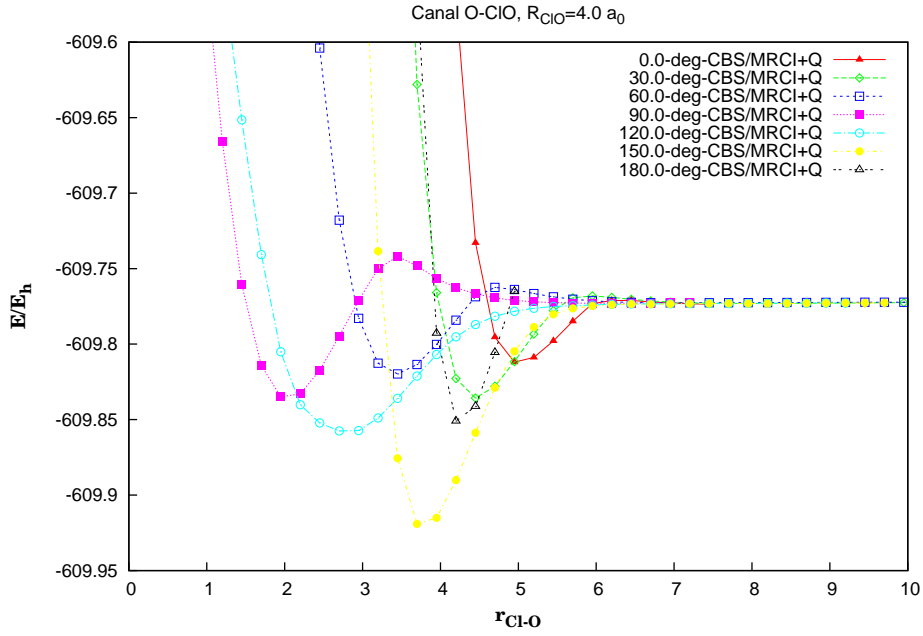


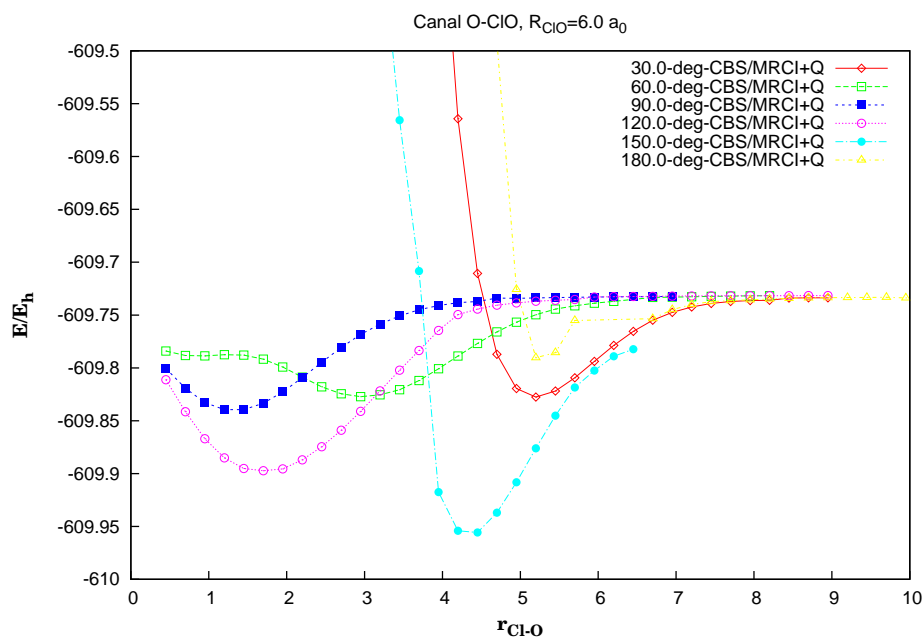
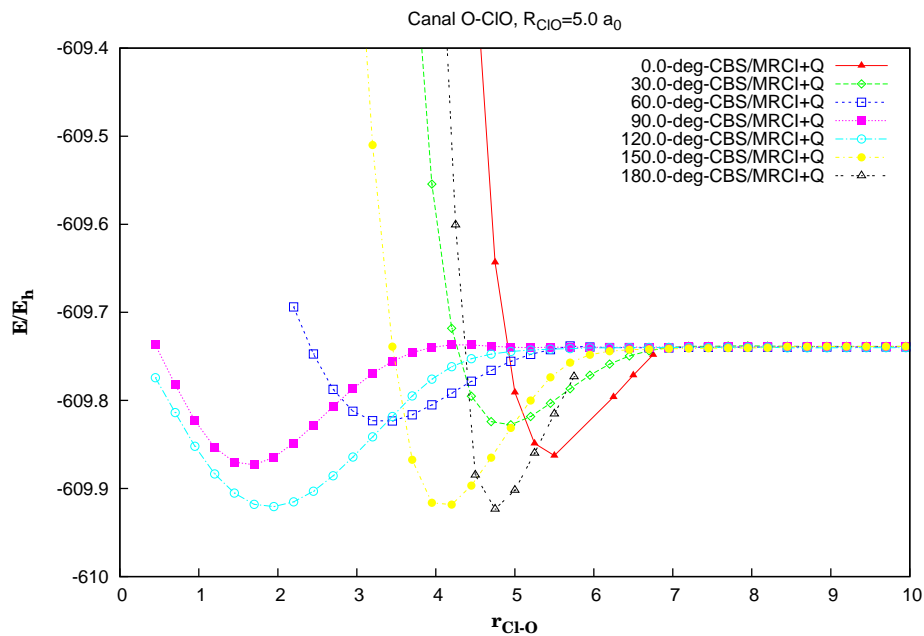












Bibliografía

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [2] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Cristal Lattices* (Clarendon Press, Oxford, 1954).
- [3] C. J. Ballhausen and A. E. Hansen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **23**, 15 (1972).
- [4] A. C. Mead, in *Matemactical Frontiers in Computational Chemical Physics*, edited by D. G. Truhlar (Springer-Verlag, New York, 1987), p. 1.
- [5] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley, and A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions* (Wiley, Chichester, 1984).
- [6] A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.* **53**, 1303 (1984).
- [7] A. J. C. Varandas, *J. Molec. Struct.* **120**, 401 (1985).
- [8] A. J. C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.* **74**, 255 (1988).
- [9] A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 333 (1992).
- [10] A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, *Mol. Phys.* **65**, 843 (1988).
- [11] A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 1511 (1993).

-
- [12] A. J. C. Varandas and J. Brandão, *Mol. Phys.* **57**, 387 (1986).
- [13] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.* **43**, 3259 (1965).
- [14] L. M. Raff, *J. Chem. Phys.* **44**, 1202 (1966).
- [15] D. L. Bunker, *Meth. Comp. Phys.* **10**, 287 (1971).
- [16] J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.* **54**, 1155 (1971).
- [17] J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.* **56**, 2997 (1972).
- [18] L. M. Raff, D. L. Thompson, L. B. Sims and R. N. Porter, *J. Chem. Phys.* **56**, 5998 (1972).
- [19] R. N. Porter and L. M. Raff, in *Dynamics Molecular Collisions, Part B*, edited by W. Miller (Plenum, New York, 1976), p. 1.
- [20] D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, in *Atom-Molecule Collision Theory*, edited by R. B. Bernstein (Plenum, New York, 1979), p. 505.
- [21] W. H. Miller and J. Z. H Zhang, *J. Phys. Chem.* **95**, 12 (1991).
- [22] C. Sanz-Sanz, A. Van der Avoird and O. Roncero, *J. Chem. Phys.* **123**, 064301 (2005).
- [23] A. Aguado, M. Paniagua, C. Sanz-Sanz and O. Roncero, in “Recent Advances in the Theory of Chemical and Physical Systems”, in the series “Progress in theoretical chemistry and Physics” Vol. **15**, 385 (2006)
Eds. J. P. Julien, J. Maruani, D. Mayou, S. Wilson and G. Delgado-Barrio.

-
- [24] R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (Oxford University Press, New York, 1987).
- [25] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco and W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989).
- [26] A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Chem* **3**, 433 (2002).
- [27] P. J. S. Caridade, Phd Thesis *OH+O₂ Reaction as a Source of Ozone in the Atmosphere*, (Universidade de Coimbra, Coimbra, 2004).
- [28] M. A. J. Eluszkiewicz and M. Allen, *J. Geophys. Res.* **98**, 1069 (1993).
- [29] World. Meteorological. Organization, *Global Ozone Research and Monitoring Project* (WMO, Geneva, 1986).
- [30] R. R. Conway, M. E. Summers, M. H. Stevens, J. G. Cardon, P. Preusse and R. Offermann, *Geophys. Res. Lett.* **27**, 2613 (2000).
- [31] P. Crutzen, *Science* **277**, 1951 (1997).
- [32] S. Chapman, *Memoirs. Roy. Meteorol. Soc.* **III**, 103 (1930).
- [33] S. Chapman, *Philos. Mag.* **10**, 345 (1930).
- [34] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres* (Oxford University Press, Oxford, 2002).
- [35] G. W. van Loon and S. J. Duffy, *Environmental Chemistry: A Global Perspective* (Oxford University Press, Oxford, 2002).
- [36] G. Morris, B. Gage, P. A. Newman, A. Aikin, W. Heaps, M. F. Crum, D. Larko and R. M. Todaro, *Stratospheric ozone: An electronic Textbook* (NA-

- SA's Goddard Space Flight Center Atmospheric Chemistry and Dynamics, <http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz-class.html>), cap. 2.
- [37] H. Rohde, *Science* **248**, 1217 (1990).
- [38] A. von Engel, J. Langen, T. Wehr, S. Buhler and K. Kunzi, *J. Atmos. Sci.* **56**, 868 (1999).
- [39] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco and W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989).
- [40] S. Madronich, R. L. McKenzie, L. O. Bjorn and M. M. Caldwell, *J. Photochem. Photobiol. B* **46**, 5 (1998).
- [41] R. P. Wayne, *Current Science* **63**, 711 (1992).
- [42] P. A. Newman, *Stratospheric ozone: An electronic Textbook* (NASA's Goddard Space Flight Center Atmospheric Chemistry and Dynamics, <http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz-class.html>), cap. 5.
- [43] S. Solomon, *Rev. Geophys.* **26**, 131 (1988).
- [44] D. M. Hunten, *Planet. Space. Sci.* **30**, 773 (1982).
- [45] D. R. Bates and M. Nicolet, *J. Geophys. Res.* **55**, 301 (1950).
- [46] P. J. Crutzen, *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.* **96**, 320 (1970).
- [47] F. S. Johnston, *Science* **173**, 517 (1971).
- [48] F. S. Rowland and M. J. Molina, *Rev. Geophys. Space. Phys.* **13**, 1 (1975).

- [49] K. W. Jucks, D. G. Johnson, K. V. Chance, W. A. Traub, R. J. Salawitch and R. A. Stachnik, *J. Geophys. Res.* **101**, 28785 (1996).
- [50] <http://www.astrium.eads.net/es/noticias-articulos/el-espectrometro-mipas-instrumento-de-envisat.html>
- [51] S. Kondo, K. Tokuhashi and M. Kaise, *J Hazard Mat A* **79**, 77 (2000).
- [52] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Cristal Lattices* (Oxford University Press, Oxford, 1951).
- [53] J. N. Murrell, *Struct. Bond.* **32**, 93 (1977).
- [54] J. N. Murrell, S. Carter, S. F. A Kettle, and J. M. Tedder, *Valence Theory*, (John Wiley & Sons, 1970).
- [55] J. T. Hougen, in *Physical Chemistry: an Advanced Treatise, Vol. 5*, edited by H. Eyring, D. Henderson and W. Jost (Academic Press, New York, 1970), p. 307.
- [56] E. Teller, *Z. Physik. Chem. B* **21**, 410 (1933).
- [57] R. Renner, *Z. Physik.* **172**, 92 (1934).
- [58] H. J. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 220 (1937).
- [59] H. J. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* **164**, 117 (1938).
- [60] E. Teller and H. L. Sahlin, in *Physical Chemistry: an Advanced Treatise, Vol. 5*, edited by H. Eyring, D. Henderson and W. Jost (Academic Press, New York, 1970), p. 1.
- [61] R. M. Dreizler and E. k. Gross, *Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 1990)

- [62] J. S. Wright and S. K. Gray, *J. Chem. Phys.* **69**, 67 (1978).
- [63] P. J. Kuntz, in *Dynamics of Molecular Collisions*, edited by W. Miller (Plenum, New York, 1976), p. 53.
- [64] J. N. L. Connor, *Comp. Phys. Comm.* **17**, 117 (1979).
- [65] A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 285 (2000).
- [66] L. A. Poveda and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* **114**, 11663 (2010).
- [67] V. C. MOta, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas, *Int. J. Quant. Chem.* **111**, 3776 (2011).
- [68] B. L. R. Galvão and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* **115**, 12390 (2011).
- [69] Y. Song and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* **115**, 5274 (2011).
- [70] V. C. MOta, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.* **116**, 3023 (2012).
- [71] A. J. C. Varandas and J. N. Murrell, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 440 (1981).
- [72] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [73] E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. A* **106**, 463 (1924).
- [74] J. von Newmann and E. P. Wigner, *Z. Physik.* **30**, 467 (1929).
- [75] E. Teller, *J. Phys. Chem.* **41**, 109 (1937).
- [76] G. Herzberg and H. C. Longuet-Higgins, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **35**, 77 (1963).
- [77] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, (Prentice Hall, New Jersey, 1991).

- [78] W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **43**, 2429 (1965).
- [79] B. L. Hammond, W. A. Lester, and P. J. Reynolds, in *Monte Carlo Methods in ab initio Quantum Chemistry* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [80] J. N. Murrell, in *Rare Gas Solids, vol. 1*, edited by M. L. Klein and J. A. Venables (Academic Press, London, 1976), p. 176.
- [81] H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 1 (1939).
- [82] P. Arrighini, *Intermolecular Forces and Their Evaluation by Perturbation Theory, Lecture Notes in Chemistry*, (Springer-Verlag, Berlin, 1981).
- [83] G. Chalasinski and M. Gutowski, *Chem. Rev.* **88**, 943 (1988).
- [84] J. N. Murrell and G. Shaw, *J. Chem. Phys.* **46**, 1768 (1967).
- [85] H. Kreek and W. J. Meath, *J. Chem. Phys.* **50**, 2289 (1969).
- [86] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Intrduction to Advenced Electronic Structure Theory* (MacMillan Publishing Co., New York, 1982).
- [87] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, and P. R. Taylor, *Adv. Chem. Phys.* **77**, 103 (1990).
- [88] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [89] I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum Press, New York, 1977), p. 189.
- [90] J. D. Bowman, Jr., J. O. Hirschfelder, and A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **53**, 2743 (1970).

- [91] H. J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **67**, 1 (1987).
- [92] MOLPRO is a package of *ab initio* programs, written by H. J. Werner and P. J. Knowles, with contributions from J. Almlöf, R. D. Amos, M. J. O. Deegan, S. T. Elbert, C. Hampel, W. Meyer, K. A. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone, P. R. Taylor and R. Lindh, (1998).
- [93] R. Rydberg, *Z. Physik.* **73**, 376 (1932).
- [94] O. Klein, *Z. Physik.* **76**, 226 (1932).
- [95] A. L. G. Rees, *Proc. Phys. Soc.* **59**, 998 (1947).
- [96] J. T. Vandreslice, E. A. Mason, W. G. Maisch and E. R. Lippincott, *J. Mol. Spectrosc.* **3**, 17 (1959).
- [97] J. T. Vandreslice, E. A. Mason, W. G. Maisch and E. R. Lippincott, *J. Mol. Spectrosc.* **5**, 83 (1960).
- [98] U. Buck, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 369 (1974).
- [99] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith and W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination* (Clarendon Press, Oxford, 1981).
- [100] R. B. Gerber, R. M. Roth and M. A. Ratner, *Mol. Phys.* **44**, 1335 (1981).
- [101] R. M. Roth, R. B. Garber and M. A. Ratner, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1288 (1984).
- [102] A. A. C. C. Pais and A. J. C. Varandas, in *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry*, edited by S. J. Formosinho, I. G. Czismadia and L. G. Arnaut (Kluwer, Dordrecht, 1991), p. 55.

-
- [103] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, (Prentice Hall, Madrid, 2001)
- [104] R. G. Parr, *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure* (Benjamin, New York, 1963)
- [105] W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **16**, 1124 (1948).
- [106] N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.* **16**, 287 (1948).
- [107] H. Kohn, *J. Chem. Phys.* **16**, 840 (1948).
- [108] M. Wolfsberg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **20**, 837 (1952).
- [109] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- [110] E. Hückel, *Z. Physik.* **70**, 204 (1931).
- [111] E. Hückel, *Z. Physik.* **76**, 628 (1932).
- [112] G. Segel and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **46**, 3289 (1966).
- [113] J. A. Pople, B. Beveridge and P. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **47**, 2026 (1947).
- [114] F. London, *Z. Electrochem.* **35**, 552 (1929).
- [115] H. Eyring and M. Polanyi *Z. Phys. Chem. B* **12**, 279 (1931).
- [116] F. O. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3540 (1963).
- [117] S. Sato, *J. Chem. Phys.* **23**, 2465 (1955).
- [118] G. G. Balint-Kurti, *Adv. Chem. Phys.* **30**, 173 (1975).
- [119] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **58**, 1396 (1973).

- [120] E. Steiner, P. R. Certain and P. J. Kuntz *J. Chem. Phys.* **59**, 47 (1973).
- [121] J. C. Tully and C. M. Tiesdale *J. Chem. Phys.* **65**, 1007 (1976).
- [122] P. J. Kuntz, in *Atom-Molecule Collision Theory*, edited by R. Bernstein (Plenum, New York, 1979), p. 79.
- [123] A. J. C. Varandas and A. I. Voronin, *Mol. Phys.* **85**, 497 (1995).
- [124] A. J. C. Varandas and A. I. Voronin, *J. Phys. Chem.* **99**, 15846 (1995).
- [125] B. K. Kendrick and R. T. Pack *J. Chem. Phys.* **102**, 1994 (1995).
- [126] A. J. C. Varandas, in *Lecture Notes in Chemistry Vol. 75*, edited by A. Laganá and A. Riganelli (Springer, Berlin, 2000), p. 33.
- [127] A. J. C. Varandas and J. N. Murrell, *Faraday. Discuss. Chem. Soc.* **62**, 92 (1977).
- [128] J. N. Murrell, *Isr. J. Chem.* **19**, 283 (1980).
- [129] S. Carter, I. M. Mills, and J. N. Murrell, *Mol. Phys.* **39**, 455 (1980).
- [130] A. J. C. Varandas and M. A. Matias, *Chem. Phys. Lett.* **148**, 149 (1988).
- [131] M. A. Matias and A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.* **70**, 623 (1990).
- [132] A. J. C. Varandas and J. D. da Silva, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **82**, 593 (1986).
- [133] J. Hepburn, G. Scoles, and R. Penco, *Chem. Phys. Lett.* **36**, 451 (1975).
- [134] R. Ahlrichs, R. Penco, and G. Scoles, *Chem. Phys.* **19**, 119 (1977).
- [135] A. J. C. Varandas and J. Brandão, *Mol. Phys.* **45**, 857 (1982).
- [136] A. J. C. Varandas and J. D. da Silva, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 491 (1992).

-
- [137] F. B. Brown and D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* **117**, 307 (1985).
- [138] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **90**, 4379 (1989).
- [139] A. J. C. Varandas and P. E. Abreu, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 261 (1998).
- [140] J. M. Bowman, Jr., J. S. Bittman, and L. B. Harding, *J. Chem. Phys.* **85**, 911 (1986).
- [141] J. M. Bowman and A. Kuppermann, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 523 (1975).
- [142] J. Ischtwan and M. A. Collins, *J. Chem. Phys.* **100**, 8080 (1994).
- [143] Y. Guo, A. Kawano, D. L. Thompson, A. F. Wagner and M. Minkolf, *J. Chem. Phys.* **121**, 5091-5097 (2004).
- [144] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **105**, 3524 (1996).
- [145] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **107**, 867 (1997).
- [146] R. Prosmiti, O. L. Polyansky and J. Tennyson, *Chem. Phys. Lett.* **273**, 107 (1997).
- [147] A. J. C. Varandas, A. I. Voronin and P. J. S. B. Caridade, *J. Chem. Phys.* **108**, 7623 (1998).
- [148] F. T. Wall, L. A. Hiller and P. Mazur, *J. Chem. Phys.* **29**, 255 (1958).
- [149] F. T. Wall, L. A. Hiller and P. Mazur, *J. Chem. Phys.* **35**, 1284 (1961).
- [150] F. T. Wall and R. N. Porter, *J. Chem. Phys.* **39**, 3112 (1963).
- [151] F. T. Wall and R. N. Porter, *J. Chem. Phys.* **36**, 3256 (1962).
- [152] N. C. Blais and D. L. Bunker, *J. Chem. Phys.* **37**, 2713 (1962).
- [153] J. C. Polanyi and S. D. Rosner, *J. Chem. Phys.* **39**, 1028 (1963).

- [154] E. P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 29 (1938).
- [155] E. Balakrishnan, C. Kalyanaraman and N. Satyamurthy *Phys. Rep.* **280** (1997).
- [156] R. D. Levine, *Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes* (Claredon, Oxford UK, 1969).
- [157] J. R. Taylor, *Scatering Theory* (Wiley, New York, 1972).
- [158] M. S. Child, *Molecular Collision Theory* (Dover, New York, 1996).
- [159] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1899 (1975).
- [160] T. Seideman and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **96**, 4412 (1992).
- [161] D. Secrest, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **24**, 379 (1973).
- [162] W. A. Lester, Jr., in *Dynamics of Molecular Collision, Part A* edited by W. H. Miller (Plenum Press, New York, 1976), p. 1.
- [163] G. Nyman and H. G. Yu, *Rev. Prog. Phys.* **63**, 1001 (2000).
- [164] F. T. Smith, *J. Math. Phys.* **3**, 735 (1962).
- [165] P. Perdergast, Z. Darakjian, E. F. Hayes and D. C. Sorensen *J. Comput. Phys.* **113**, 201 (1994).
- [166] H. G. Yu and G. Nyman, *Chem. Phys. Lett.* **298**, 27 (1998).
- [167] H. G. Yu and G. Nyman, *J. Chem. Phys.* **112**, 238 (2000).
- [168] J. Z. H. Zhang, *Theory and Aplications of Quantum Molecular Dynamics* (World Scientific, Singapore, 1999).

-
- [169] R. B. Gerber, V. Buch and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **77**, 3022 (1982).
- [170] H. Meyer, in *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Wiley, Sussex, 1998), pag.3011
- [171] M. D. Feit, J. A. Fleck and A. Steiger, *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982).
- [172] M. D. Feit and J. A. Fleck, Jr., *J. Chem. Phys.* **78**, 301 (1983).
- [173] D. Kosloff and R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **52**, 35 (1983).
- [174] M. D. Feit and J. A. Fleck, *Appl. Opt.* **17**, 3990 (1978).
- [175] H. Tal-Ezer and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **81**, 3967 (1984).
- [176] T. J. Park and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **85**, 5870 (1986).
- [177] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Gulberg, A. Hammerich, G. Holicard, W. Karrlein, H. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero and R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **94**, 59 (1991).
- [178] D. J. Tannor and D. E. Weeks, *J. Chem. Phys.* **98**, 3884 (1993).
- [179] T. Peng and J. H Z. Zhang, *J. Chem. Phys.* **105**, 6072 (1996).
- [180] S. C. Althorpe and D. C. Clary, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **54**, 493 (2003).
- [181] S. C. Althorpe, F. Frnandez-Alonso, B. D. Bean, J. D. Ayers, A. E. Pomerantz, R. N. Zare and E. Wred, *Nature* **416**, 67 (2002).
- [182] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.* **40**, 2033 (1964).
- [183] M. Zhao, M. Mladenovic, D. G. Trhular, D. W. Schwenke, Y. Sun, D. J. Kouri and N. C. Blais, *J. Phys. Chem.* **111**, 852 (1989).

-
- [184] N. C. Blais, M. Zhao, M. Mladenovic, D. G. Trhular, D. W. Schwenke, Y. Sun and D. J. Kouri, *J. Phys. Chem.* **91**, 1038 (1989).
- [185] D. Bohm, *Phys. Rev.* **85**, 166 (1952).
- [186] A. Messiah, *Quantum Mechanics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [187] P. Ehrenfest, *Z. Phys.* **45**, 455 (1927).
- [188] W. V. Houston and G. C. Philips, *Principles of Quantum Mechanics* (North-Holland, Amsterdam, 1973).
- [189] S. Gill, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **47**, 96 (1951).
- [190] H. A. Meyer, Editor, *Symposium on Monte Carlo Methods Held at the University of Florida* (John Wiley and Sons, New York, 1956).
- [191] J. A. Hammersley and D. C. Handscomb, *Monte Carlo Methods*, (Methuen & Co., London, 1965).
- [192] Y. A. Schreiber, Editor, *The Monte Carlo Method: The Method of Statistical Trials* (Pergamon Press, Oxford, 1966).
- [193] W. B. Miller, S. A. Safron and D. R. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **44**, 108 (1967).
- [194] F. J. Aoiz, V. Herrero and V. Sáez-Rábanos, *J. Chem. Phys.* **129**, 024305-1 (2008).
- [195] P. G. Jambrina, J. Aldegundo, M. P. de Miranda, V. Sáez-Rábanos and F. J. Aoiz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9977-9987 (1967).

- [196] W. L. Hase, *MERCURY: a General Monte Carlo classical trajectory computer program. QCPE No. 453*. An update version is VENUS96: W. L. Hase *et al.*, QCPE Bull 16, 43 (1996).
- [197] R. N. Porter, L. M. Raff and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **63**, 2214 (1975).
- [198] I. N. Levine, *Molecular Spectroscopy* (Wiley, New York, 1975).
- [199] G. H. Peslherbe, H. Wang and W. L. Hase, *Adv. Chem. Phys.* **105**, 171 (1999).
- [200] A. J. C. Varandas, A. A. C. C. Pais, J. M. C. Marques, and W. Wang, *Chem. Phys. Lett*, **249**, 264 (1996).
- [201] P. J. Kuntz, in *Atom-Molecule Collision Theory*, edited by R. B. Bernstein (Plenum, New York, 1979), p. 669.
- [202] F. Grein, *J. Chem. Phys.* **135**, 044304 (2011).
- [203] Q. Li *et al.*, *J. Chem. Phys.* **106**, 12324 (2002).
- [204] R. S. Zhu and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **119**, 2075 (2003).
- [205] F. Grein, *Can. J. Phys.* **89**, 891 (2011).
- [206] O. B. M. Teixeira, V. C. Mota, J. M. García de la Vega and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* **118**, 4851 (2014).
- [207] R. F. Curl Jr. *et al.*, *Phys. Rev.* **121**, 1119 (1961)
- [208] R. F. Curl Jr., R. F. Heidenberg and J. L. Kinsey, *Phys. Rev.* **125**, 1993 (1962).
- [209] W. M. Tolles *et al.*, *J. Chem. Phys.* **37**, 927 (1962).

-
- [210] M. G. Krishna Pillai and R. F. Curl Jr., *J. Chem. Phys.* **37**, 2921 (1962).
- [211] R. P. Mariella and R. F. Curl Jr., *J. Chem. Phys.* **52**, 757 (1970).
- [212] K. Miyasaki, M. Tanoura, K. Tanaka and T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **116**, 435 (1986).
- [213] K. A. Peterson and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **96**, 8948 (1992).
- [214] K. A. Peterson and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **105**, 9823 (1996).
- [215] H. J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5883 (1988).
- [216] P. J. Knowles and H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
- [217] H. J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [218] P. J. Knowles and H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).
- [219] Jr. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [220] K. Tanaka and T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **98**, 425 (1983).
- [221] J. L. Gole, *J. Phys. Chem.* **84**, 1333 (1980).
- [222] V. Vaida, S. Solomon, E. C. Richard, E. Ruhl and A. Jefferson, *Nature* **342**, 405 (1989).
- [223] H. F. Davis and Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.* **96**, 5681 (1993).
- [224] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **109**, 8864 (1998).
- [225] H. S. P. Müller, C. E. Miller and A. Cohen, *J. Chem. Phys.* **107**, 8292 (1997).

- [226] Y. Hamada, A. J. Merer, S. Michielsen and S. A. Rice, *J. Mol. Spectrosc.* **86**, 499 (1981).
- [227] A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994).
- [228] R. Flesch, E. Ruehl and H. Baumgaertel, *J. Phys. Chem.* **97**, 837 (1993).
- [229] S. Hubinger and J. B. Nee, *Chem. Phys.* **181**, 247 (1994).
- [230] G. Marston *et al.*, *J. Phys. B* **31**, 3387 (1998).
- [231] B. fernández *et al.*, *J. Chem. Phys.* **106**, 1847 (1997).
- [232] A. Karton, S. Parthiban and J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem.* **113**, 4802 (2009).
- [233] M. Alcamí, O. Mó, M. Yáñez and I. L. Cooper, *J. Chem. Phys.* **112**, 6131 (2000).
- [234] K. Suma, Y. Sumiyoshi and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **121**, 8351 (2004).
- [235] K. Suma *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **39**, 8096 (2004).
- [236] A. J. C. Varandas and P. Piecuch, *Chem. Phys. Lett.* **430**, 448 (2006).
- [237] A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 398 (2007).
- [238] A. Karton and J. Martin, *Theor. Chem. Acc.* **115**, 330 (2006).
- [239] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **126**, 244105 (2007).
- [240] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **127**, 114316 (2007).
- [241] A. J. C. Varandas and J. D. Silva, *Mol. Phys.* **60**, 527 (1987).
- [242] M. R. Pastrana, L. A. M. Quintales, J. Brandão and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.* **94**, 8073 (1990).

- [243] A. Peña-Gallego, P. E. Abreu and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6241 (2000).
- [244] A. J. C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.* **74**, 255 (1998).
- [245] J. R. Le Roy, *Molecular Spectroscopy I (A Specialist Periodical report of the Chemical Society of London)*; R. F. Barrow, D. A. Long, D. J. Millen, Eds.; Chemical Society of London, 1973; Vol. 1; Chapter Energy Levels of a Diatomic Near Dissociation, pp 113-176.
- [246] M. A. Matías and A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.* **70**, 623 (1990).
- [247] A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).
- [248] A. J. C. Varandas, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **106**, 59 (1998).
- [249] A. J. C. Varandas, J. Brandão and L. A. M. Quintales, *J. Phys. Chem.* **92**, 3732 (1998).
- [250] A. J. C. Varandas and S. P. J. Rodrigues, *J. Chem. Phys.* **106**, 9647 (1997).
- [251] S. P. J. Rodrigues and A. J. C. Varandas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 435 (2000).
- [252] S. P. J. Rodrigues, J. A. Sabín and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.* **106**, 556 (2002).
- [253] E. Martínez-Núñez and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5923 (2001).
- [254] M. W. Chase, Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*; 4th ed: (AIP, Woodbury, New York), 1998.
- [255] C. G. Freeman and L. F. Phillips, *J. Phys. Chem.* **72**, 3025 (1968).

- [256] S. N. Basco, *Proc. R. Soc. London A* **29**, 323 (1971).
- [257] S. N. Basco, *Proc. R. Soc. London A* **401**, 323 (1971).
- [258] P. P. Bemand, M. A. A. Clyne and R. T. Watson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **69**, 1356 (1973).
- [259] M. A. A. Clyne and W. S. Nip, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **72**, 2211 (1976).
- [260] J. J. Margitan, *J. Phys. Chem.* **88**, 3638 (1984).
- [261] J. J. Schwab, D. W. Toohey, W. Brune and W. H. Anderson, *J. Geophys. Res.* **89**, 9581 (1984).
- [262] A. P. Ongstad, and J. W. Birks, *J. Chem. Phys.* **81**, 3922 (1984).
- [263] A. P. Ongstad, and J. W. Birks, *J. Chem. Phys.* **85**, 3359 (1986).
- [264] J. M. Nicovich, P. H. Wine and A. R. Ravishankara, *J. Chem. Phys.* **89**, 5670 (1988).
- [265] L. Goldfarb, J. B. Burkholder and A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* **105**, 5402 (2001).
- [266] R. Atkison *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 981 (2007).
- [267] S. P. Sander *et al.*, *Chemical Kinetics and Photochemical data for use in atmospheric studies, Evaluation No. 17*; 2011.
- [268] R. L. Jaffe, *Chem. Phys.* **40**, 185 (1979).
- [269] R. A. Marcus and O. K. Rice, *J. Phys. Colloid. Chem.* **55**, 894 (1951).
- [270] E. W. Ren and E. Vanden-Eijnden, *Chem. Phys.* **40**, 185 (1979).

- [271] O. B. M. Teixeira, P. J. S. B. Caridade, V. C. Mota, J. M. García de la Vega and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* **118**, 12129 (2014).
- [272] A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.* **439**, 386 (2007).
- [273] A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.* **138**, 455 (1987).
- [274] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **99**, 1076 (1993).
- [275] A. J. C. Varandas, *Int. Rev. Phys. Chem.* **19**, 199 (2000).
- [276] M. S. Zahniser and F. Kaufman, *J. Chem. Phys.* **66**, 3673 (1977).
- [277] D. L. Baulch, J. Duxbury, S. J. Grant and D. C. Montague, *J. Phys. Chem.* **10**, Ref. Data Supp. 1, 1-& (1981).
- [278] D. M. Silveira, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* **108**, 8721 (2004).
- [279] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **138**, 054120 (2013).
- [280] A. J. C. Varandas, In Conferencias plenarias de la XXIII Reunión Bienal de Química; A. S. Feliciano, M. Grande and J. Casado, Eds.; universidad de Salamanca: Salamanca, 1991, p.321
- [281] Kim *et al.*, *J. Chem. Phys.* **117**, 9703 (2002).
- [282] L. Bytautas and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **132**, 074109 (2010).
- [283] Y. Bedjanian and G. Poulet, *Chem. Rev.* **103**, 4639 (2003).
- [284] B. Ruscic *et al.*, *J. Phys. Chem.* **108**, 9979 (2004).